

Cod. Barras/ 247331

N.º R. ALEPH 1018835  
N.º R. Bib. 5317  
Signat. M/CI-40 Madejón

**RELACIÓN SUELO-PLANTA (GRAMA) EN ZONAS  
AFECTADAS POR EL VERTIDO TÓXICO DE  
AZNALCÓLLAR**

**(TRABAJO REALIZADO DURANTE EL XL CURSO  
INTERNACIONAL DE EDAFOLOGIA Y BIOLOGIA VEGETAL)**

**PAULA MADEJÓN RODRÍGUEZ**  
**(Licenciada en Ciencias Biológicas)**

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES Y  
AGROBIOLOGÍA DE SEVILLA**

**Julio de 2003**

**MADEJO.**

**M/CI-40**

**2003**



## **AGRADECIMIENTOS**

A los Drs. José M. Murillo y Teodoro Marañón que han planteado y dirigido el presente trabajo.

A la Dra. Engracia Madejón por su ayuda y asesoramiento en distintas fases del presente trabajo, facilitando siempre mi trabajo.

A los Drs. Francisco Cabrera y Rafael López, por sus vastos conocimientos sobre el tema y asesoramiento en los análisis químicos y tratamiento de los datos.

Al Dr. Luis Clemente, coordinador del Curso Internacional de Edafología y Biología Vegetal, por su ayuda y colaboración durante la duración del curso.

A José María Alegre, persona indispensable para los muestreos de campo, y por tanto realización de este trabajo.

A Piluka (Dra. P. Burgos), Patricia y Alfredo por su ayuda y amistad en la realización de todo mi trabajo.

A Chona, M<sup>a</sup> Carmen Grande y Fernando por su ayuda y rapidez en el análisis químico de las muestras.

Por último, expresar mi agradecimiento al CONVENIO ESPECIFICO CONSEJERIA DE MEDIO AMBIENTE (JUNTA DE ANDALUCIA) – CSIC PARA EL SEGUIMIENTO DE SERES VIVOS EN EL AREA AFECTADA POR EL VERTIDO DE LAS MINAS DE BOLIDEN – APIRSA, S. L., dentro del cual, y gracias a su financiación, ha sido posible la realización del presente trabajo.

## INDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. El accidente minero de Aznalcóllar	1
I.2. Características del vertido	3
I.3. Labores de recuperación de los suelos	4
I.4. Nivel de contaminación de los suelos tras las labores de limpieza	5
I.5. Objetivos fundamentales del presente trabajo	6
II. MATERIALES Y MÉTODOS	7
II.1. Zona de estudio	8
II.2. Descripción de a especie vegetal	10
II.3. Puntos de muestreo	15
II.4. Descripción del muestreo	18
II.4.1. Preparación de las muestras de suelo	19
II.4.2. Preparación del material vegetal	20
II.5. Métodos analíticos utilizados	20
II.5.1. Suelos	20
II.5.2. Cuantificación global de la contaminación de suelos	25
II.5.3. Plantas	26
II.6. Tratamiento estadístico de los resultado	28
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
III.1. Suelos: características generales y nivel de contaminación	29
III.1.1. Características generales	29
III.1.2 Nivel de contaminación: concentraciones totales	31
III.1.3. Nivel de contaminación: concentraciones disponibles	38
III.2. Planta	42
III 2.1. Concentración de nutrientes	42
III.2.2 Concentración de elementos traza	44
III.3 Relación Suelo-Planta	49
IV. CONCLUSIONES	52
V. BIBLIOGRAFÍA	55

## I. INTRODUCCIÓN

### I.1. El accidente minero de Aznalcóllar

La madrugada del 25 de abril de 1998, el dique de contención de la balsa de decantación de la mina de los Frailes en Aznalcóllar (Sevilla), situada en la margen derecha del río Agrio, a 2 km de su confluencia con el Guadiamar, se desplazó unos 60 m, dejando abierta una brecha de unos 50 m. Por ella salió una mezcla de lodos y aguas ácidas que inundaron las cuencas de los ríos Agrio y Guadiamar, a lo largo de 60 km, comprendidas entre la balsa y la zona denominada Entremuros, en el límite del Parque Nacional de Doñana. La construcción de muros de contención antes de que llegara la riada, en la zona de Entremuros, impidió que la contaminación se extendiese al Parque y llegara directamente al río Guadalquivir, contaminando su rico estuario (Cabrera, 2000).

A través de la brecha salieron unos 2 hm<sup>3</sup> de lodos y 3-4 hm<sup>3</sup> de aguas ácidas, quedando aún en la balsa unos 25 hm<sup>3</sup> de aguas y lodos, que siguen siendo una amenaza para la zona. Parte de los lodos se depositaron en el cauce (985.497 m<sup>3</sup>) y parte sobre los suelos de las márgenes de ambos ríos (996.347 m<sup>3</sup>). La ola de la riada llegó a alcanzar hasta 3 m de altura, dejando una franja de unos 300 m a cada margen de los ríos Agrio y Guadiamar, cubierta por una capa de lodo que en las inmediaciones de la balsa llegó a tener 1,7 m de espesor. El 79% de la superficie afectada quedó cubierta por una capa de 2-30 cm de lodo (López Pamo *et al.*, 1999). La riada afectó a un total de 4286 ha. de la cuales, 2710 ha correspondían a superficie cubierta de lodo y la restantes a zonas afectadas por las aguas (Tabla 1).

**Tabla 1.** Evaluación de las superficies afectadas por el vertido. Datos facilitados por la Consejería de Medio Ambiente (1998)

Zona	Superficie (ha)
Total evaluada	4634,2
Total de la zona afectada	4286,4
Espacios Naturales Protegidos	2354,4
Parque Natural de Doñana	2256,4
Parque Nacional de Doñana	98,0



Centrándonos en el cauce del río Guadamar, podemos indicar que la riada tóxica afectó de manera diversa a los municipios de la provincia de Sevilla: Aznalcóllar, Olivares, Sanlúcar la Mayor, Benacazón, Pilas, Huévar, Aznalcázar, Villamanrique de la Condesa, Villafranco del Guadalquivir y Puebla del Río (Tabla 2). El área afectada comprendía, en su mayor parte, zonas agrícolas y pastizales.

Todos los hábitats incluidos en el cauce fluvial y en el entorno del río quedaron inundados, especialmente la zona de Entremuros, donde, a consecuencia del cierre total y el aporte de escorrentías procedentes de las lluvias posteriores al cierre, llegaron a acumularse más de 5 hm<sup>3</sup>.

**Tabla 2:** Evaluación de la superficie afectada por los vertidos en los distintos municipios. Datos facilitados por la Consejería de Medio Ambiente (1998)

Municipio	Superficie evaluada (Ha)
Aznalcóllar	12,8
Sanlúcar la Mayor	695,6
Olivares	227,0
Benacazón	239,7
Huévar	52,6
Aznalcázar	2789,1
Villamanrique de la Condesa	71,8
Puebla del Río	5,6
Villafranco del Guadalquivir	493,9

En los primeros días se produjo la desaparición de la totalidad de la fauna acuícola del río Guadamar, retirándose más de 30.000 kg de fauna piscícola, principalmente carpas, albures y barbos y, en menor proporción, anguilas y cangrejos. En un primer momento, los animales murieron por asfixia debida a la fina granulometría de los lodos, y posteriormente, por efecto de la acidificación. Respecto a la avifauna, los ejemplares adultos de la zona afectada no tuvieron dificultad para ponerse a salvo, resultando dañadas las puestas existentes (CMA, 1998).

Resultaron afectados diversos pozos en los que se produjo la entrada directa de los lodos como consecuencia de la riada, quedando a salvo aquellos que, encontrándose en la zona afectada, disponían de entrada protegida. Lógicamente, se procedió a la clausura de los pozos contaminados, medida que

afectó a los abastecimientos de las urbanizaciones de Los Encinares y Los Ranchos del Guadamar (Sanlúcar la Mayor) así como pozos de agua para uso industrial en las localidades de Huévar y Pilas respectivamente (CMA, 1998).

## I.2. Características del vertido.

La naturaleza del vertido estuvo condicionada por la composición paramagnética del yacimiento y por la eficacia de los procesos de recuperación del mineral. El yacimiento de los Frailes está compuesto fundamentalmente por minerales de Fe, Cu, Pb, Zn y As (pirita, esfalerita, galena, calcopirita, arsenopirita), que contienen Ag, Cd, Hg, Sb y Tl en sustituciones isomórficas.

En la balsa se recogían la pirita flotada, los estériles (materiales sólidos finamente divididos) y las aguas de tratamiento y de la planta. Durante algún tiempo la pirita se llevaba a Huelva para su tostación y fabricación de ácido sulfúrico. Hoy día, ya no es rentable este método de obtención de sulfúrico, por lo que la pirita no se separa de los estériles y se vierte en la balsa de decantación (Cabrera, 2000).

**Tabla 3:** Composición de los lodos y piritas de Aznalcóllar (ITGE, 1998)

Metales	Lodo	Pirita
Hierro (%)	38,16	34-38
Cobre (%)	0,148	0,1-0,2
Plomo (%)	0,867	0,8-1,2
Zinc (%)	0,933	0,7-1,2
Arsénico (%)	0,517	0,5-0,6
Cadmio (mg kg <sup>-1</sup> )	40	-
Cobalto (mg kg <sup>-1</sup> )	50	-
Cromo (mg kg <sup>-1</sup> )	40	-
Mercurio (mg kg <sup>-1</sup> )	12	-
Antimonio (mg kg <sup>-1</sup> )	440	-
Talio (mg kg <sup>-1</sup> )	43	-

Los lodos vertidos estaban compuestos, por tanto, por pirita (arsenopirita) (75-80%), esfalerita y galena (5%), silicatos (cloritas, nantronitas, montmorillonitas), cuarzo y yeso (15-20%). Su composición química era muy similar a la de las piritas del yacimiento (Tabla 3).

No se tiene información de la composición del agua de la balsa, aunque se supone que era similar a la del río Guadamar en Aznalcázar el 25-4-98, unas horas después del vertido, caracterizada por su bajo pH y fuerte contaminación por metales pesados (CMA, 1998; Cabrera, 2000).

### **I.3. Labores de recuperación de los suelos**

Una vez controlado el vertido, se pasó a la retirada de lodos de las tierras afectadas. Se realizó un diagnóstico preliminar de la zona para determinar los procedimientos de retirada de dichos lodos, realizándose una serie de muestreos cuyos resultados analíticos determinaron el nivel de contaminación de cada uno de los suelos.

A partir de los resultados sobre la contaminación y penetración de los metales pesados y elementos traza, se hicieron las siguientes recomendaciones para la recuperación de los suelos:

- Retirada de los lodos de la forma más cuidadosa posible de la superficie de los suelos.
- Remoción de 10 ó 20 cm de suelo contaminado.
- Laboreo en la capa de 20-30 cm para mezclar, homogeneizar y diluir.
- Análisis de los suelos limpios homogeneizados (metales totales, disponibles)
- Aplicación de enmiendas (carbonato cálcico, óxidos de Fe, Al o Mn, zeolitas, etc.) en los casos en que las condiciones finales del suelo limpio lo requirieran (Cabrera *et al.*, 1999; Cabrera, 2000).

Los trabajos de retirada de lodos se desarrollaron en dos fases claramente diferenciadas; la primera consistió en la retirada de lodos propiamente dicha, y la segunda tuvo lugar en zonas donde se detectaron problemas puntuales, en los que se efectuó una segunda limpieza. Los lodos fueron depositados en la corta de la mina de Aznalcóllar, propiedad de Boliden-Apirsa, dada la idoneidad de la corta como depósito.



A finales de 1998 finalizaron las labores de limpieza profunda terminando en su totalidad en 1999.

Tras la retirada de lodos se pasó a la aplicación de enmiendas calizas para la neutralización e inmovilización de la contaminación residual, con agentes alcalinizantes, principalmente hidróxido cálcico.

#### **I.4. Nivel de contaminación de los suelos tras las labores de limpieza**

Después de la eliminación de la mayor parte del material (7 millones de m<sup>3</sup> de lodo más una capa de 5-10 cm de suelo), se realizó un informe por el Instituto Tecnológico Geominero de España (ITGE) a partir de imágenes aéreas, apreciándose una alta variabilidad en la distribución de los elementos contaminantes que todavía quedaban. Utilizando la imagen tratada por el Grupo de Teledetección del ITGE, se estimó en los primeros 10 cm de suelo un contenido de lodo superior al 15% en el 50% de las zonas afectadas; esta cifra se reducía a un 2,5% si se consideraban las muestras tomadas entre 10-25 cm de profundidad. Estos datos fueron precisados en mayor medida mediante análisis químicos, estimándose una reducción considerable de lodo a distintas profundidades (0-10 y 10-25 cm). Además, se comprobó que el 75% de las muestras más superficiales presentaban un contenido inferior a un 3% en lodo residual; esta cifra fue aún menor en las muestras más profundas, reduciéndose hasta un 0,68% (ITGE, 1999).

Los estudios del ITGE (1999), demostraron que las concentraciones de As, Cu, Pb y Zn eran muy elevadas en los primeros 10 cm de las zonas con lodo remanente, superando los niveles de intervención en suelos de Parques Naturales. La contaminación se redujo bastante en las muestras más profundas (10-25 cm) en las que el As fue el único elemento cuya mediana estuvo por encima del límite máximo de intervención en Parques Naturales. Sin embargo, también la capa superficial de los suelos “limpios” se encontró contaminada, al tomarse como referencia los valores de fondo geoquímico de la zona.



Cabe destacar el estudio realizado por Clemente *et al.* (2000) sobre suelos distribuidos entre la superficie aluvial afectada por el vertido y los primeros niveles de terrazas (cartografía a escala a 1/20000), en el que se comparó la contaminación aportada tradicionalmente por el río Guadiamar en los suelos más antiguos y la producida más recientemente en los suelos aluviales, especialmente en aquellos afectados por el vertido.

Las concentraciones de As, Cu, Pb, Zn y S pusieron de manifiesto la existencia de niveles bajos de contaminación en los suelos de terrazas formados antes de las actividades mineras, niveles intermedios en los suelos aluviales no afectados por el vertido (valores de fondo del aluvial), pero sujetos durante cientos de años a inundaciones con agua con concentraciones de estos elementos superiores a las normales y niveles altos de contaminación, especialmente en los horizontes superficiales, en los suelos aluviales afectados por el vertido (Clemente *et al.*, 2000).

Pero en general, quizás lo más importante es destacar que Cabrera (2000) afirma que todavía no hay resultados concluyentes acerca del “grado de limpieza” de los suelos tras la retirada de los lodos de la cuenca del Guadiamar.

## **I.5. Objetivos fundamentales del presente trabajo**

En Octubre de 1999 comenzó un proyecto de investigación sobre el nivel de contaminación por metales pesados en suelos y plantas afectadas por el vertido minero de Aznácollar, dentro del Convenio específico entre la Consejería de Medio Ambiente y el CSIC para el seguimiento de seres vivos en el área afectada por el vertido de las minas de Boliden-Apirsa S.L. (Murillo y Marañón, 1999).

El presente trabajo, perteneciente a dicho proyecto, se ha centrado en el estudio de la grama (*Cynodon dactylon* L.) y los suelos correspondientes, a lo largo del área afectada del Guadiamar, tres años después del vertido (octubre 2001), una vez concluidas las labores de limpieza y añadidas las enmiendas correspondientes.

Los objetivos del presente trabajo son:

- 1) Estudio del pH y las características generales de los suelos sobre los que crece la grama.
- 2) Medir el nivel de “contaminación residual” de estos suelos, comparándolos con valores existentes en la bibliografía, para suelos no afectados y los valores de fondo de la zona.
- 3) Medir las concentraciones disponibles de elementos traza de estos suelos, fracción potencialmente disponible para la planta.
- 4) Análisis de los nutrientes y elementos traza en la parte aérea de la gramas en zonas afectadas de difícil acceso para la limpieza, en zonas afectadas limpiadas y enmendadas adecuadamente y en zonas no afectadas (control).
- 5) Correlacionar la concentración de metales pesados disponibles en suelos con las concentraciones de estos elementos en las plantas correspondientes para establecer el valor que puede tener la grama como planta bioindicadora de la contaminación existente en la zona.

## II. MATERIAL Y MÉTODOS

### II.1. Zona de estudio

El río Guadiamar nace en la Sierra de Gallos situada en la parte sur de la Sierra de Aracena y se extiende por una serie de municipios (El Castillo de las Guardas, Gerena, Olivares, Sanlúcar la Mayor, Benacazón, Huévar, Aznalcázar y Villamanrique de la Condesa). Su cauce está modificado al llegar a la zona de Entremuros justo antes del comienzo del Parque Nacional de Doñana. El resto del cauce sigue sin modificar.

El clima de esta zona es típicamente mediterráneo, con inviernos suaves y veranos calurosos y secos. Como ejemplo concreto podemos referir datos climatológicos de uno de los puntos de muestreo (Aznalcázar). Según datos facilitados por Fiorilo y Martínez (1999), la temperatura media anual en este punto es de 17,2 °C, siendo el mes más cálido Julio con 36,8 °C y el más frío Enero (5,5 °C), existiendo una oscilación de 31,3 °C. La precipitación anual media de esta zona es de 498,5 mm, siendo el mes más lluvioso Enero con 82,4 mm y el mes más seco Julio, prácticamente con ausencia total de lluvias.

La Figura 1 muestra el climatograma facilitado por estos mismos autores para este punto. Teniendo en cuenta el balance hídrico obtenido, y atendiendo a la clasificación de Thornthwaite (1948), el clima de este punto sería DB<sub>3</sub>db<sub>4</sub>, mesotérmico-semiárido con pequeño exceso de agua en invierno (Fiorilo y Martínez, 1999).

#### *Geomorfología y tipos de suelo*

El área de estudio se encuentra formando parte de la región geológica denominada Valle Bético, originada a partir de los procesos orogénicos alpinos ocurridos a mediados y al final del Terciario. Los movimientos acaecidos en el Mioceno y Plioceno dieron lugar a que en la zona del Aljarafe se depositaran sedimentos terrígenos y al mismo tiempo se produjera un hundimiento, que tuvo su máxima profundidad en la parte norte del Aljarafe. Asimismo, el agua del mar

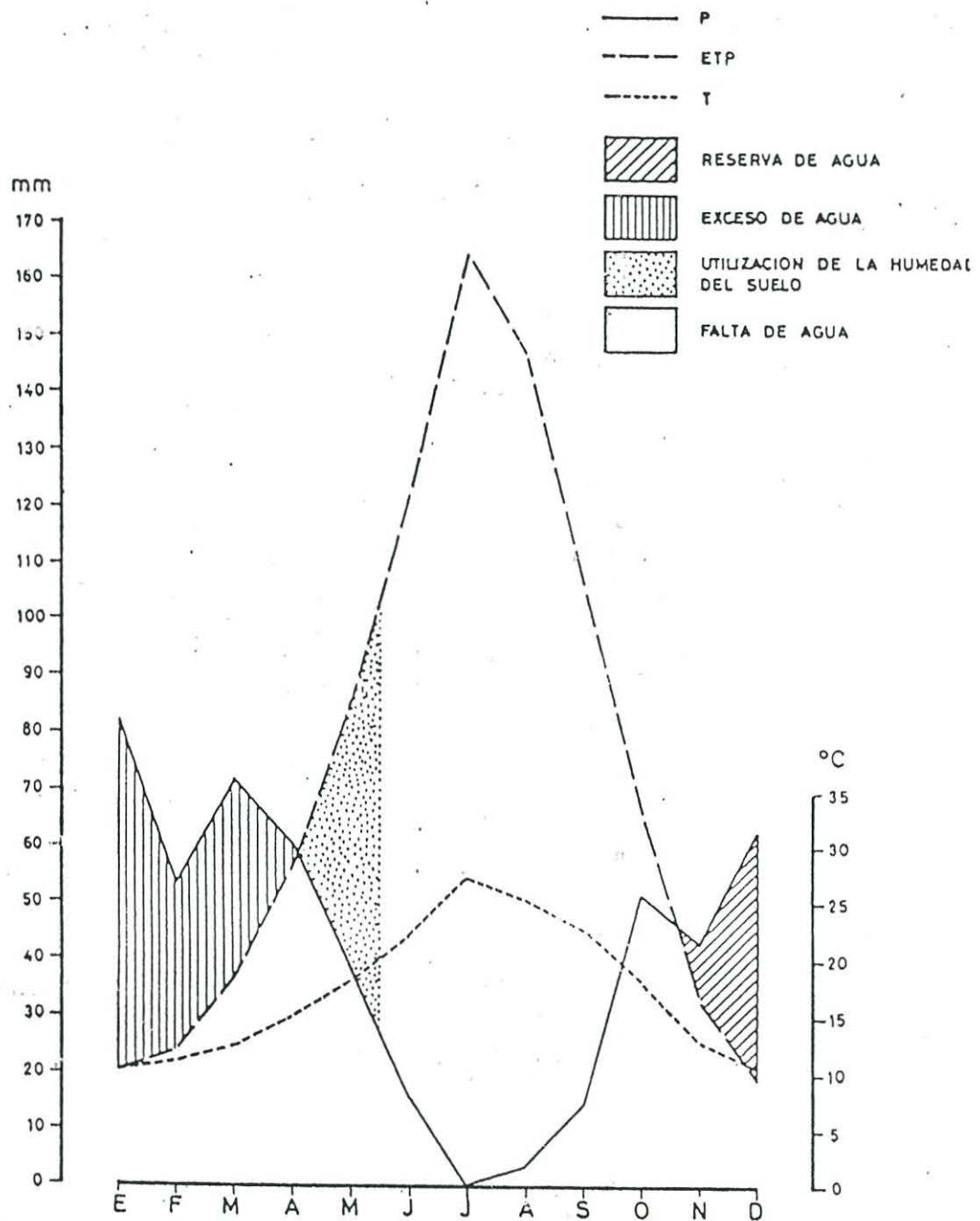


Fig. 1. Climatograma correspondiente a la estación meteorológica de Aznalcázar, uno de los puntos muestreados en este estudio. Tomado de Fiorilo y Martínez (1999).



que había alcanzado las Serranías de Sierra Morena depositó materiales groseros, conglomerados y areniscas (éstas en la fase de Flysch) en sus bordes. Finalmente, este agua fue desplazada hasta ocupar las costas actuales, donde se encuentra el estuario del Guadalquivir.

El carácter que define la Edafología de esta zona es la naturaleza general caliza y sedimentaria de sus materiales. A partir de esta geomorfodinámica, se ha determinado la existencia de las siguientes unidades geomorfológicas bien definidas: La depresión de la comarca del Campo, la meseta o penillanura del Aljarafe Bajo, las formaciones arenopedregosas de terrazas y terrazas bajas y los valles aluviales (una descripción detallada de dichas áreas puede encontrarse en Fiorilo y Martínez, 1999).

La existencia de esta marcada geomorfodinámica ha determinado una razonable variabilidad de suelos en esta zona. Concretamente en el área comprendida entre la mina y la zona de Marismas (a 38 km de la mina), Cabrera *et al*, (1999) refieren seis tipos de suelos: Typic Xerofluvent, Vertic Xerofluvent, Typic Xerochrept, Calcixerollic Xerochrept, Typic Haploxeralf y Aquic Haploxerert. Clemente *et al*. (2000) describe las principales asociaciones de suelos en una zona del Valle del Guadalquivir (comprendida entre la autopista Sevilla-Huelva, por el norte, y la cañada de Villamanrique, por el oeste).

Como ejemplos ilustrativos, las figuras 2 y 3 muestran la cartografía en dos de los puntos de muestreo que han sido seleccionados para este trabajo (los puntos de muestreo se describen en un apartado posterior). Se trata concretamente de la finca denominada “Soberbina”, a 4,5 km de la mina (Fig. 2), y la finca denominada “Cortijo de los Lagares”, a unos 15 km de la mina (Fig. 3). En dichas figuras se muestran los tipos de suelos dominantes.

## **II.2. Descripción de la especie vegetal**

La grama (*Cynodon dactylon* (L.) Pers.) es una planta rastrera, perenne, de hojas finas, que produce estolones que le ayudan a colonizar rápidamente nuevas áreas. Posee inflorescencias con 3 a 7 espigas formando un verticilo; espiguillas comprimidas con una flor bisexual.



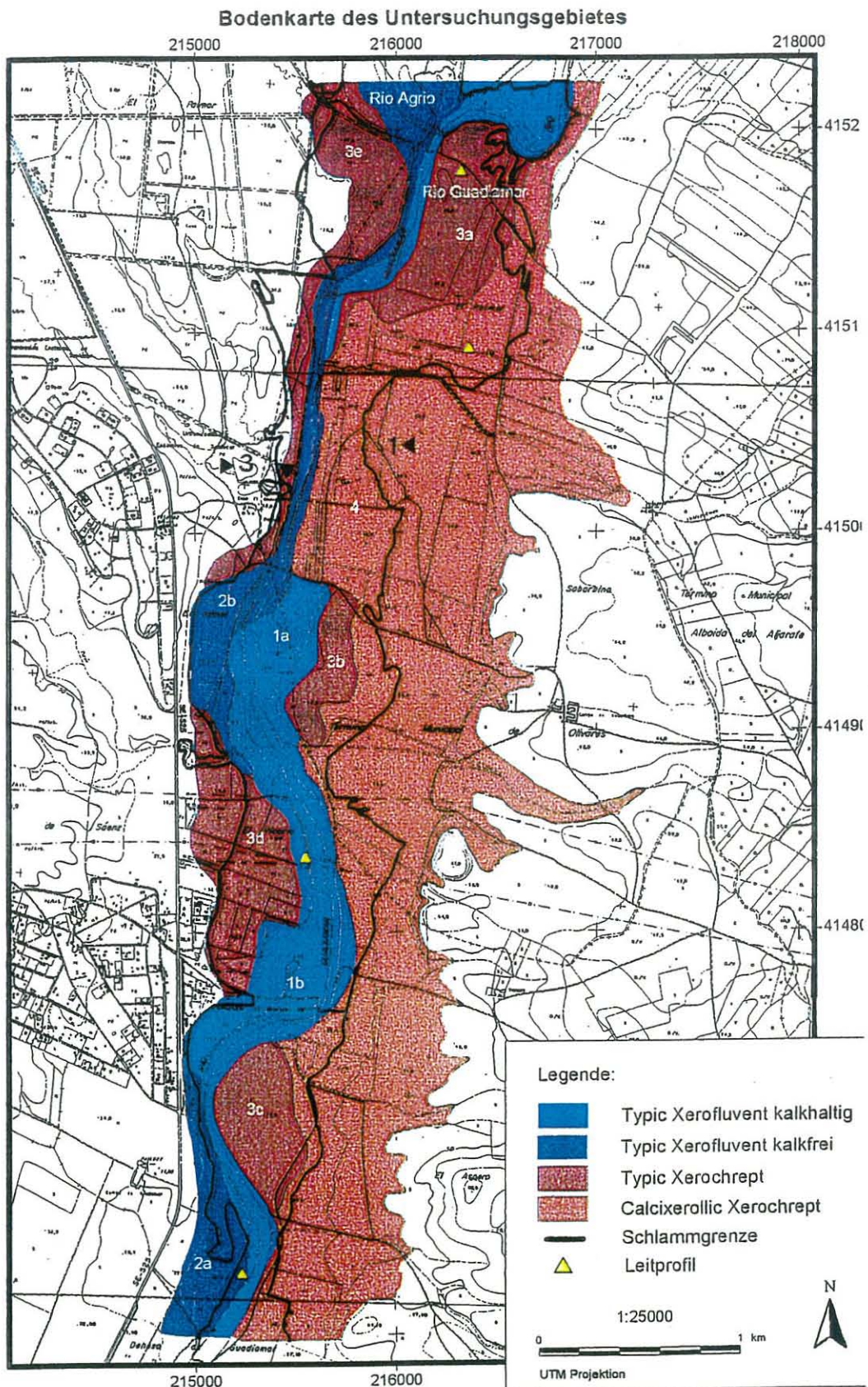


Fig. 2. Suelos de la zona de Soberbina, uno de los puntos muestreados en este estudio. Concretamente, se especifican los lugares donde se ha muestreado grama sobre suelo calcáreo no contaminado (1, control), álamos sobre suelos ácidos (margen derecha, 2) y encinas y acebuches sobre terrazas de carácter ácido (margen derecha, 3). Tomado de Nagel (2000) (Kalkhaltig, calcáreos; Kalkfrei, sin carbonatos).



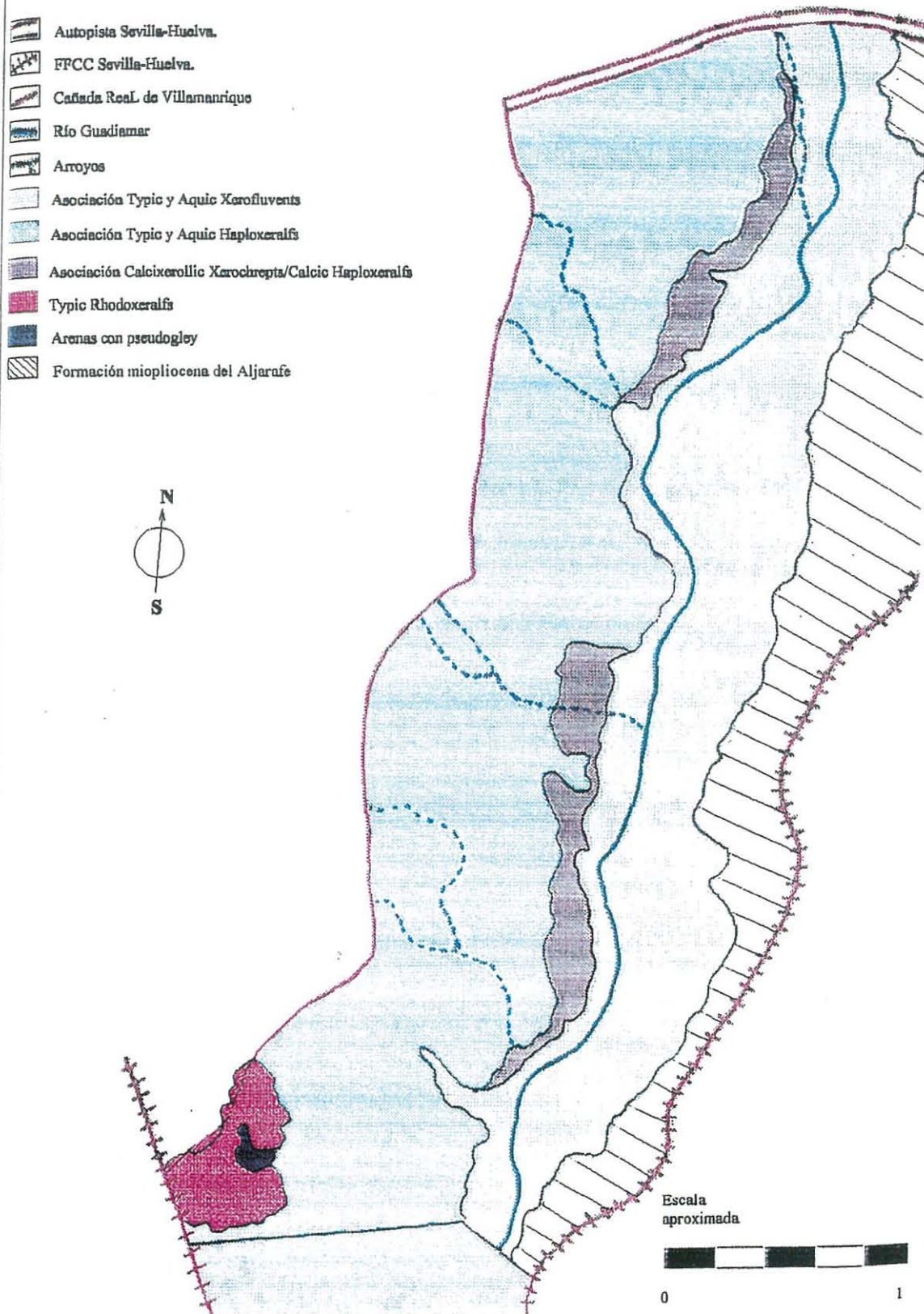


Fig. 3. Suelos de la zona de Lagares, uno de los puntos muestreados en este estudio (en nuestro caso concreto justo al norte de la autopista Sevilla-Huelva). Tomado de Fiorilo y Martínez (1999).

La grama puede ser una mala hierba invasora y competitiva, puesto que su extenso sistema de estolones le proporciona un rápido crecimiento (en muchas partes del mundo se considera como una maleza difícil de erradicar). A pesar de esto, requiere altas temperaturas y altos niveles de luz para crecer. Aunque es bastante tolerante a la sequía, tiende a crecer donde el agua está disponible casi todo el año.

Es una especie cosmopolita que crece en regiones templadas de ambos hemisferios, y en regiones altamente pastoreadas. Es una gramínea de alto valor nutritivo y resistente al pastoreo (Newman, 1992).

Necesita temperaturas cálidas para su crecimiento, siendo perjudiciales las heladas o temperaturas excesivamente bajas. Para su crecimiento normal necesita una temperatura media diaria de 24°C, con una máxima de 38°C (Burton, 1978). También requiere una intensidad de luz adecuada, llegando a morir cuando está sometida a sombra permanente.

Crece en suelos con un amplio rango de pH; sin embargo tolera mejor los suelos alcalinos que los ácidos. Requiere gran cantidad de nitrógeno disponible para maximizar el crecimiento de su parte aérea; este elemento es a menudo limitante para el crecimiento de la grama.

Puede soportar condiciones edáficas adversas incluyendo toxicidad por metales (Wu y Antonovics, 1976). Aunque tolera un amplio rango de condiciones edáficas, su crecimiento es mayor en suelos pesados y arcillosos, que en los ligeros y arenosos de regiones secas, debido posiblemente a la mayor capacidad de los suelos arcillosos para retener el agua (Burton, 1978). Puede soportar largos períodos de inundación, pero su crecimiento es menor sin una adecuada aireación del suelo.

Ha sido utilizada en varias partes del mundo como especie estabilizadora de suelos, una vez adaptada a las condiciones de la zona. Al ser relativamente tolerante a elevadas concentraciones de metales en sustrato, puede ser una especie adecuada para la revegetación de suelos contaminados (McLaughlin *et al.*, 2000; Grant *et al.*, 2002; Wong, 2003).





Detalle de la grama (*Cynodon dactylon* (L.) Pers. var. *affinis*) creciendo sobre los lodos (suelos sin limpiar). La grama es una planta muy resistente a la presencia de elementos traza.

En la cuenca del Guadiamar se encuentra la variedad *affinis* (una de las cinco variedades que se encuentra presente en Andalucía Occidental) que ha sido utilizada en este estudio. Se caracteriza por tener: tallos fértiles de 10-40 cm; hojas con limbo convoluto, rígido, subglabro o ligeramente hirsuto, glauco; espigas de 2,5 a 6 cm; espiguillas unifloras; con lema glabra o con quilla ligeramente ciliada por pelos de 0,1-0,25 mm (Valdés et al., 1987).

### II.3. Puntos de muestreo.

Para la selección de los puntos de muestreo se tuvo en cuenta la presencia de la grama, procurando que fuese lo más abundante posible, y que los puntos también estuviesen siendo muestreados por otros equipos, con miras a posibles estudios multidisciplinarios posteriores, circunstancia que se dio en la mayoría de las ocasiones. Este muestreo fue realizado en otoño del año 2001.

Los puntos de muestreo seleccionados fueron los siguientes (Fig.4):

*Puntos no afectados por el vertido (establecidos como referencia, a efectos comparativos):*

1. GERENA (GE: 37° 31' 27,7'' – 6° 11' 18,4''). Punto muestreado en la margen derecha del río Guadiamar. En este punto, el río lleva poca agua en verano, aunque puede experimentar importantes crecidas durante la época de lluvias.
2. SOBERBINA (SO: 37° 27' 27'' - 6° 12' 22,5''). Está situado en la margen izquierda del río en la parte alta de la vega aluvial de la finca Soberbina, término municipal de Sanlúcar La Mayor, en las inmediaciones del arroyo de Valdegallinas. Está suficientemente alejado del cauce del Guadiamar (algo más de 1 km), para asegurarnos de que no fue afectado por el vertido, y además es un buen punto de referencia al ser el substrato parecido al de la mayoría de los suelos de la cuenca.
3. RIVERA DE HUELVA (R.HU: 37° 29' 10,7'' - 6° 1' 31,5''). Este punto está situado en una zona, fuera del entorno del Guadiamar, cercana a un campo de

cultivo de naranjos, situado en la margen izquierda de la Rivera de Huelva. Sirve como punto de referencia externo a la cuenca del Guadiamar.

*Puntos afectados por el vertido:*

4. SOBERBINA-LODOS (SO-L: 37° 27' 14,6'' – 6° 13' 6,5''). Punto situado a unos 4,5 km de la mina, en la margen derecha del río. Las muestras vegetales fueron tomadas tras la incorporación de enmiendas; las labores realizadas debieron eliminar los “rodales” de grama, por lo que el muestreo se tuvo que realizar en un pequeño talud muy próximo al cauce, totalmente inaccesible a las labores de limpieza y fuertemente contaminado con lodos (de ahí la denominación del punto).

5. DOBLAS (DO: 37° 23,5' 58'' - 6° 13' 34,5''). Situado a 12 Km de la mina, bajo el puente que lleva el mismo nombre. El muestreo se realizó muy cerca del cauce del río, en su margen izquierda, entre los árboles del bosque de ribera de esa zona, punto también muy contaminado.

6. LAGARES (LA: 37° 22' 27,4'' - 6° 13' 42,4''). Situado a 15 km de la mina, bajo el puente del mismo nombre. No se encontró grama en las proximidades del cauce, realizándose el muestreo a unos 200 m del mismo, en su margen derecha, en una zona llana donde la aplicación de enmiendas orgánicas había sido abundante. Las muestras de grama de este punto, serían representativas de las zonas mejor recuperadas de la cuenca.

7. AZNALCÁZAR (AZ: 37° 18' 11,2'' - 6° 15' 39,3''). Situado a 25 km de la mina, próximo al puente que lleva el mismo nombre, en la margen derecha del río. Las muestras se tomaron en una zona alejada del cauce, a unos 200 m, área sometida, como en el caso anterior, a una abundante aplicación de enmiendas orgánicas. Estas muestras también son representativas de zonas bien recuperadas de la cuenca.

8. VADO DEL QUEMA (QU: 37° 14' 46,3'' - 6° 15' 53,4''). Situado a 31 km de la mina, en la margen izquierda del río. Las muestras se recolectaron en la parte baja de un pequeño talud próximo al cauce, bastante inaccesible a las labores de limpieza y, por consiguiente, fuertemente contaminado con lodos.



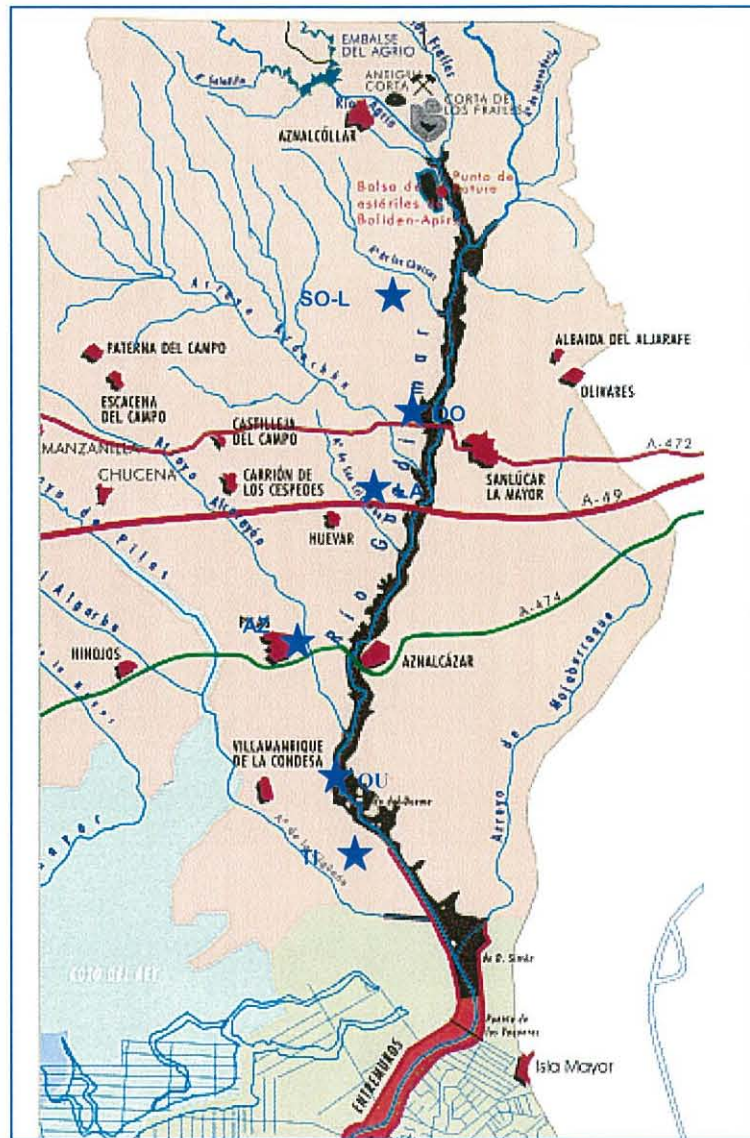


Figura 4. Localización de los puntos de muestreo afectados por el vertido (★) a lo largo de la cuenca del río Guadiamar.



9. LA TIESA (TI: 37° 13' 44'' - 6° 14' 36,4''). Situado a 38 km de la mina, en la finca del mismo nombre, próxima ya a las Marismas del Guadalquivir. Situado en la margen derecha del Guadiamar, en una zona donde también se habían aplicado enmiendas. A pesar de tratarse de un punto alejado de la mina, todavía se detectó una notable contaminación con lodos.

10. PARCELA CON LODOS (37° 14' 15'' – 6° 15' 35,5''). Tras el accidente minero, la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía dejó diversas parcelas, amuralladas en su mayoría, de las que no se retiró el lodo (para el estudio de su evolución posterior). En una de ellas, situada en el Vado del Quema (margen izquierda), que inicialmente fue sólo vallada, se tomaron muestras de grama durante el otoño de 1999. Posteriormente, esta parcela fue eliminada, por lo que no se pudo continuar el muestreo. Los datos correspondientes han sido utilizados ocasionalmente, a efectos comparativos.

#### **II.4. Descripción del muestreo**

El procedimiento seguido fue el mismo en todos los puntos de muestreo; en cada uno de ellos se tomaron tres muestras de grama, separadas entre sí 30 m como mínimo. En cada caso se recogió suficiente biomasa para su análisis, mediante la separación de plantas completas, con la ayuda de una hazada. Paralelamente, se tomó la muestra de suelo correspondiente a cada planta (0 – 20 cm). Esto hizo un total de tres muestras vegetales y otras tres de suelo por cada punto de muestreo.

Una vez en el laboratorio, las muestras vegetales fueron sometidas a un proceso de descontaminación mediante lavado, secado posterior y molienda.

#### ***II.4.1. Preparación de las muestras de suelo***

##### *Secado*

Las muestras de suelo se extendieron en bandejas y se secaron en una estufa con circulación de aire forzado a una temperatura de 45°C, durante el tiempo necesario para su total secado, siendo éste incluso de varios días.

##### *Tamizado y Molienda*

Una vez secas, las muestras fueron sometidas a un primer proceso de homogeneización y tamizado a través de una malla de 2 mm de paso de luz. Este proceso no rompe las partículas elementales del suelo sino que simplemente reduce el tamaño de los agregados, de forma que el tamiz de 2 mm separe las piedras y elementos duros mayores de ese tamaño (trozos de madera, costras o agregados muy resistentes a la rotura). Después de este primer proceso, las muestras se guardaron en frascos de plástico para su posterior almacenamiento .

La granulometría de estas muestras es adecuada para las determinaciones de rutina de fertilidad de suelos (pH, conductividad eléctrica, nutrientes disponibles, textura), en lo que respecta a la representatividad de la submuestra tomada para el análisis. Sin embargo, la determinación de metales pesados con agua regia, por el pequeño tamaño de la submuestra que se pesa para el análisis, y por la eficacia del ataque ácido, requiere un menor tamaño de partícula.

##### *Preparación de las muestras para la determinación de análisis de metales pesados*

Debido a la presencia de gránulos de tamaño no deseado, en torno a 2 mm, se procedió a la molienda de las submuestras en un mortero de ágata hasta que éstos adquirieron el tamaño de partícula deseado comprobándose que todo el material aparecía finamente pulverizado. La muestra molida se guardó en frascos de plástico de 50 ml, en ambiente seco, hasta su análisis.

## ***II.4.2. Preparación del material vegetal***

### *Lavado y secado*

Una vez en el laboratorio, se separó la parte área, y verde, de las muestras vegetales de grama; para evitar su contaminación con suelo, fueron sometidas seguidamente a un proceso secuencial de lavado de la siguiente forma: lavado con un detergente sin fosfatos, lavado con agua acidulada con HCl y por último lavado con agua destilada. Cada uno de estos lavados duró unos 10 segundos. Controlar el tiempo de lavado es importante para que la planta no pierda nutrientes durante el mismo. Una vez lavadas, las muestras se secan en una estufa de aire forzado a 70°C, al menos durante 48 horas.

Una vez secas fueron molidas en un molino IKA MF 10 de acero inoxidable y almacenadas en sobres Pergut, en cámara fría (a 5°C) hasta su análisis químico.

## **II.5. Métodos analíticos utilizados**

### ***II. 5.1. Suelos***

#### *II.5.1.1. Determinación de pH de las muestras de suelo*

La determinación de pH resulta interesante por la influencia que puede tener sobre la movilidad de los distintos metales en el suelo.

La determinación del pH se realizó en el extracto arenoso obtenido a partir de una mezcla de suelo agua (relación 1:2,5) mediante centrifugación de la misma a 3000 g durante 10 minutos. Se utilizó un pH-metro CRISON micro pH 2002, con compensación automática de la temperatura.



#### *II.5.1.2. Determinación de N-Kjeldahl*

La determinación de N Kjeldahl se llevó a cabo tratando las muestras de suelo (2 mm) con ácido sulfúrico concentrado en presencia de catalizador de Se (mezcla  $K_2SO_4$  y Se) a  $420^\circ$ , en un bloque digestor TECATOR. Después de la digestión, las muestras se trataron con sosa al 40% y se destilaron en un sistema de destilación (KJELTEC). El destilado se recogió sobre una disolución de ácido bórico al 4% y posteriormente se valoró con ácido clorhídrico de normalidad conocida en presencia de rojo de metilo y verde de bromocresol. El contenido de N orgánico total se expresó como  $g\ 100g^{-1}$  de N sobre muestra seca.

#### *II.5.1.3. Determinación de fósforo disponible*

El fósforo disponible se determinó por el método de Olsen (Olsen *et al.*, 1954), extrayendo el P con una disolución 0,1 N de  $NaHCO_3$  a pH 8,5 (relación suelo:agua 1:20) en presencia de carbón activo. En el extracto neutralizado se determinó el fósforo por colorimetría mediante el método de Murphy y Riley (1962). Los resultados se expresan como  $mg\ kg^{-1}$  de P sobre peso seco de suelo.

#### *II.5.1.4. Determinación de potasio disponible*

La determinación de K disponible se realizó mediante extracción con acetato amónico 1N (relación suelo:extractante 1:10) a pH 7 (Bower *et al.*, 1952). Su determinación posterior se llevó a cabo por fotometría de llama a 766,5 nm, en un equipo PERKIN-ELMER, frente a curvas patrón preparadas en la misma matriz que las muestras. Los resultados obtenidos se expresan como  $mg\ kg^{-1}$  K sobre muestra seca.

### II.5.1.5 Extracción de azufre y elementos traza

#### Extracción con *aqua regia*

Para obtener información acerca del nivel de contaminación global de las zonas estudiadas, se realizó la extracción de metales pesados (y otros elementos químicos) con una mezcla de los ácidos HCl y HNO<sub>3</sub> (*aqua regia*). Aunque muchos autores se refieren a esta fracción de metales como fracción total (por ejemplo Vidal *et al.*, 1999), otros prefieren hablar de fracción *quasi* total, dado que en esta extracción no se incluye HF. De cualquier forma, la metodología que utiliza “*aqua regia*” está ampliamente contrastada en la bibliografía internacional y puede utilizarse con suficiente garantía para obtener una información más que suficiente del nivel de contaminación global por metales pesados de un suelo.

**Tabla 4.** Valores certificados, orientativos y obtenidos en nuestros laboratorios (media de seis repeticiones: mg kg<sup>-1</sup> sobre muestra seca). (Muestra de referencia CRM 277: sedimento de estuario)

Elemento	Valor certificado (concentración total)	Valor orientativo (agua regia)	Valor obtenido (agua regia)
Al	51400*		29186
As	43,7		36,7
Ba	320*		134
Ca	62500*		52221
Cd	11,9	10,7	8,65
Co	17*	11,6	13,5
Cr	192	146	153
Cu	101,7	97,2	107
Fe		41700	37091
K	16000*		7953
Mg	10000*		8738
Mn		1615	1550
Na	11000*		7949
Ni	43,4	34,9	37,5
Pb	146	138	106
S			5459
Zn	547	557	506

\*Valores orientativos.

El ataque de las muestras de suelo con la mezcla ácido nítrico: ácido clorhídrico (1:3 v/v) se realizó en vasos de teflón, herméticamente cerrados, en

horno microondas. El efecto combinado de los ácidos, la temperatura y la presión en el interior de los vasos de teflón disuelve la muestra, salvo la sílice y los silicatos, y por tanto la fracción de metal estructuralmente asociada a estos compuestos.

En nuestro caso, se partió de 0,5 g de muestra, pesándola directamente en los reactores de teflón. Para esta cantidad de muestra se añadió 1 ml de ácido nítrico concentrado y 3 ml de ácido clorhídrico concentrado, agitando ligeramente para que se mojara toda la muestra; las muestras se dejaron reposar 2 horas, tras lo cual se colocaron en el bloque digestor, cerrando los reactores herméticamente, para su ataque en horno microondas. Las muestras se sometieron a calentamiento mediante un proceso que implica una determinada secuencia de potencia/tiempo, conseguida siguiendo el manual de instrucciones del equipo. Este proceso duró 26 minutos. A continuación, los reactores se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente (en caso contrario la presión en el interior de los vasos puede resultar peligrosa), se abrieron (en vitrina de gases) y se diluyó el extracto obtenido a 50 ml. Se filtró y se guardaron los extractos diluidos en recipiente de plástico.

Para la extracción con “aqua regia” no se dispone de valores certificados, únicamente orientativos (muestra de referencia CRM 277: Griepink y Muntau, 1988b). Con el fin de facilitar información sobre la capacidad de extracción de este reactivo, la Tabla 4 recoge los valores totales certificados para esta muestra (CRM 277), esto es, cuando se incluye HF en la extracción.

#### *Extracción de metales con EDTA*

La segunda metodología aplicada en este trabajo para el estudio de la contaminación de los suelos, se basa en la utilización de una solución que contiene un agente quelante, en nuestro caso el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

A pesar de los inconvenientes que pueden plantear este tipo de agentes, disolución parcial de ciertos componentes del suelo (carbonatos, hidroxidatos), según se comenta con posterioridad, la utilización de agentes quelantes, EDTA y



DTPA fundamentalmente, ha constituido uno de los mayores avances en el análisis de micronutrientes del suelo (Sims y Johnson, 1991).

Estos agentes reducen la actividad de los iones metálicos libres en la solución del suelo mediante la formación de complejos solubles metal-quelato. Como respuesta a esta quelación, se produce un nuevo suministro de iones libres a la solución del suelo, desde la fase sólida. La cantidad de micronutrientes (metales en general) extractada por el agente quelante refleja así, tanto la concentración inicial en la solución del suelo (factor intensidad), como la capacidad del suelo para mantener esa concentración (factor capacidad). De esta forma, los agentes quelantes simulan la toma de nutrientes por las raíces vegetales y su restitución posterior desde las fases sólidas del suelo.

En nuestro caso particular, se pesaron 2,5 g de muestra en frasco de extracción y se añadió 25 ml de EDTA 0,05 M/l (incluyendo un blanco únicamente con EDTA). Posteriormente, se mantuvo agitando una hora a 30 rev/min a 20°C (comprobando la temperatura de la habitación y del líquido de extracción al principio y al final de la agitación). Una vez agitado se centrifugó a 10000 g durante 10 minutos, filtrándose el líquido (con papel Whatman 1) recogiendo en botes de plástico numerados. Por último, se leyó en ICP-OES (espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente), indicando al operador del ICP el factor de dilución de las muestras.

Para la comparación con valores certificados, se utilizó una muestra de referencia, concretamente la CRM 600 (Quevauviller *et al.*, 1997). Esta muestra fue tratada de forma similar a las restantes muestras de suelo, efectuándose la lectura de los distintos elementos mediante ICP-OES. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Valores certificados y obtenidos en nuestros laboratorios (medias de dos repeticiones) mediante ICP (mg kg<sup>-1</sup>). (Muestra de referencia CRM 600: suelo calcáreo).

Elemento	Valor certificado	Valor obtenido
Cd	2,68	2,61
Cu*	57,3*	90,6
Ni	4,52	4,80
Pb	59,7	63,0
Zn	383	>250

\* Valor orientativo, no certificado.

Puede comprobarse que en el caso del Cd, Ni y Pb, los resultados obtenidos en nuestros laboratorios son muy satisfactorios. Para el Cu, los valores obtenidos son superiores al valor orientativo facilitado por Quevauviller (1997). No obstante, conviene tener en cuenta que la propia comisión indica en su informe que la determinación de Cu extraído con EDTA plantea dificultades debido a la inestabilidad del complejo Cu-EDTA obtenido. Por consiguiente, y aun siendo válidos, los resultados obtenidos para Cu-EDTA en este trabajo deben ser contemplados con la debida cautela.

En cuanto al Zn, también conviene tener en cuenta que la elevada concentración de la muestra de referencia provocó la saturación de la línea correspondiente, por lo que resulta necesario introducir ciertas modificaciones en nuestro sistema analítico, todavía en fase de realización. De cualquier forma, es un aspecto que no nos afecta, dado que en ningún caso se han obtenido concentraciones del orden de los 300 mg kg<sup>-1</sup> en las muestras de suelo analizadas.

#### *Determinación de azufre y elementos traza*

La lectura de metales, y de otros elementos químicos, extraídos tanto con “agua regia” como con EDTA se realizó mediante ICP-OES, según se ha indicado anteriormente. Para ello, las muestras se colocaron en un muestreador automático, junto a los patrones de lectura. El sistema permite tomar automáticamente la misma cantidad por muestra, 5 ml en nuestro caso. Este volumen pasa a una bomba peristáltica que mantiene un flujo constante desde los tubos hacia la antorcha, en la que se mantiene la muestra a 6000 °C durante 3 minutos. Posteriormente, se da paso a la lectura de las muestras según la longitud de onda característica de cada elemento. El programa seleccionado permite la lectura conjunta de un amplio número de elementos químicos.

#### ***II.5.2. Cuantificación global de la contaminación del suelo***

El grado de contaminación y penetración por metales pesados en los suelos afectados puede determinarse y compararse a partir del denominado índice de

carga global de metales, PLI (*Pollution Load Index*) de Tomlinson *et al.* (1980). Este índice se basa en los valores de los Factores de Concentración (CF) de los distintos metales, que se obtienen al dividir la concentración de cada metal entre su valor “background” (concentración en suelos no contaminados).

$$CF_i = C_{\text{metal pesado}} / C_{\text{“background”}}$$

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n)^{1/n}$$

Este índice proporciona de manera sencilla valores comparativos para conocer el nivel de contaminación de un suelo por metales pesados. Los valores de PLI cercanos a 1 indican una carga contaminante parecida al nivel “background” (baja contaminación), mientras que valores de PLI mayores a 1 indican contaminación (Cabrera *et al.*, 1999).

## **II. 5.3. Plantas**

### *II. 5.3.1. Determinación del Nitrógeno Kjeldahl en plantas*

Las muestras molidas y secas se atacaron con sulfúrico concentrado en presencia de un catalizador a base de Se (mezcla de Se y sulfato potásico) a 380°C durante 2h. El nitrógeno amoniacal se determinó por el método del indofenol en un autoanalizador Autoanalyzer II Technicon. Los resultados se expresaron como  $\text{g } 100\text{g}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$  sobre muestra seca.

### *II.5.3.2. Extracción y determinación de nutrientes y elementos traza*

El análisis del material vegetal se realizó mediante extracción total por vía húmeda, bajo presión con horno microondas. Para ello se pesaron 0,5 gramos de muestra molida y seca en vasos de teflón herméticamente cerrados a los que se añadieron 4 ml de ácido nítrico suprapuro, agitando ligeramente para que se mojara toda la muestra. Su mezcla se dejó reposar durante toda la noche en vitrina



de gases. Transcurrido el tiempo, los reactores se cerraron herméticamente y se colocaron en el bloque digestor, que se introdujo en el microondas con un programa que implica una secuencia de potencia/tiempo determinada (aproximadamente unos 20 minutos). Una vez que el conjunto se enfría a temperatura ambiente, y el extracto obtenido se diluyó con agua desionizada. Posteriormente se filtró y se almacenó en botes de plástico hasta su lectura en ICP-OES y ICP-MS.

**Tabla 6.** Analisis de nutrientes y elementos traza de las muestras de referencia (BCR) CRM 279 y CRM 281. Valores certificados y experimentales (valores medios  $\pm$  95% del intervalo de confianza,  $\text{mg kg}^{-1}$  sobre materia seca). Los valores entre paréntesis son indicativos (no certificados). Los valores experimentales fueron calculados para N = 6 (lechuga de mar) y N = 5 (ryegrass).

Elemento	<u>CRM 279 (lechuga de mar)</u>		<u>CRM 281 (ryegrass)</u>	
	Certificado	Experimental	Certificado	Experimental
N	(2,05 $\pm$ 0,04)	1,70 $\pm$ 0,07	(3,32 $\pm$ 0,05)	3,17 $\pm$ 0,13
P	(1,80 $\pm$ 0,04)	1,50 $\pm$ 0,08	(2,30 $\pm$ 0,05)	2,15 $\pm$ 0,08
K	(13,9 $\pm$ 0,9)	13,0 $\pm$ 1,5	(35,2 $\pm$ 2,7)	31,6 $\pm$ 2,2
Ca	(27,4 $\pm$ 1,1)	30,8 $\pm$ 4,1	(7,20 $\pm$ 0,09)	6,75 $\pm$ 0,13
Mg	(14,4 $\pm$ 0,8)	14,1 $\pm$ 1,2	(1,66 $\pm$ 0,02)	1,59 $\pm$ 0,02
As	3,09 $\pm$ 0,20	2,69 $\pm$ 0,11	0,057 $\pm$ 0,004	0,118 $\pm$ 0,014
Cd	0,274 $\pm$ 0,022	0,202 $\pm$ 0,007	0,120 $\pm$ 0,003	0,117 $\pm$ 0,005
Cu	13,14 $\pm$ 0,37	11,63 $\pm$ 0,73	9,65 $\pm$ 0,38	9,76 $\pm$ 0,09
Fe	(2300 $\pm$ 100)	2113 $\pm$ 69,0	-	-
Mn	(2030 $\pm$ 31,5)	1758 $\pm$ 64,8	81,6 $\pm$ 2,6	76,7 $\pm$ 0,4
Pb	13,48 $\pm$ 0,36	12,47 $\pm$ 1,09	2,38 $\pm$ 0,11	2,29 $\pm$ 0,07
Tl	(0,038 $\pm$ 0,005)	0,068 $\pm$ 0,005	-	-
Zn	51,3 $\pm$ 1,2	52,18 $\pm$ 3,29	31,5 $\pm$ 1,4	32,7 $\pm$ 0,2

La lectura de los elementos traza As, Cd, Cu, Pb, Tl y Zn, se realizó mediante ICP-MS (espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente). Los nutrientes P, K, Ca, Mg, S y los micronutrientes Fe y Mn se

determinaron mediante ICP-OES (espectrometría óptica con plasma acoplado inductivamente).

Paralelamente, se analizaron dos muestras de referencia (Griepink y Muntau 1987, 1988a) mediante ICP-MS y ICP-OES para contrastar la precisión de la metodología empleada; los valores obtenidos para estas muestras se indican en la Tabla 6.

## **II.6. Tratamiento estadístico de los resultados**

La comparación de medias entre las muestras vegetales (procedentes de suelos afectados y suelos no afectados, controles) se realizó mediante el test de la *t*-Student.

La variabilidad a lo largo de la cuenca (en lo que a contenido de elementos traza en suelos y plantas se refiere) se estudió mediante análisis ANOVA de un factor (suelo de origen, esto es nivel de contaminación de la zona), realizándose la comparación de medias mediante el test de Tukey. Previamente, los datos se sometieron al test de Kolmogorov-Smirnov para comprobar si su distribución era normal. En caso contrario se procedió a su transformación logarítmica, probándose de nuevo el test de normalidad. Caso de no satisfacerse el test de Kolmogorov-Smirnov, se utilizó un test no-paramétrico (U de Mann-Whitney, para la comparación de medias y Kruskal-Wallis para el análisis de varianza).

Para los estudios de la correlación entre la concentración de elementos traza en el suelo y en la planta se aplicaron, bien el coeficiente de correlación de Pearson para datos normales (absolutos o transformados) o el de Spearman cuando no se cumple la normalidad. En este trabajo se ha utilizado el paquete estadístico SPSS para Windows (© SPSS Inc.,1989-1999, Chicago, Illinois).

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### III.1. Suelos: características generales y nivel de contaminación

##### III.1.1. Características generales

###### *Textura*

La textura es un parámetro muy importante a la hora de determinar la disponibilidad de un elemento en el suelo. Así, los suelos más pesados, arcillosos, pueden retener con más facilidad elementos traza, disminuyendo su disponibilidad para la planta.

En general, los suelos estudiados son de textura franca o franco-arenosa, exceptuando los del punto LA y SO-L, circunstancia que, comparativamente, los capacita en menor medida para la retención de elementos traza. De ahí el interés que tiene la adicción de enmendantes en los suelos afectados por el vertido, adicción que ya se había efectuado cuando se realizó el muestreo que presentamos en este trabajo.

**Tabla 7.** Textura de los suelos de los distintos puntos de muestreo. Valores medios de tres repeticiones por profundidad, sobre suelo seco.

Punto	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Textura
GE	87,8	7,4	4,80	Arena Franca
SO	24,2	46,8	29,0	Franco
RHU	61,3	25,6	13,1	Franco arenoso
DO	22,75	47,5	29,75	Franco
LA	26,5	54,5	19,0	Franco limoso
AZ	63,3	22,7	14,0	Franco arenoso
QU	35,7	33,7	26,6	Franco arenoso
TI	27,9	46,8	25,3	Franco
SO-L	38,9	31,1-	30,0	Franco arcilloso



El pH de los suelos estudiados estuvo comprendido entre 6,9 (punto SO-L) y 8,3 (puntos no afectados, RHU y SO) (Tabla 8). Excepto el punto, SO-L, se trata de suelos neutros (hasta pH 7,5) y alcalinos (pH 7,6–8,5; JE-MP, 1992). Esta diferencia de pH, del orden de 7,5 en los afectados y 8,2 en los no afectados, pudieron ser debidas a oxidaciones parciales de piritita en micronichos de los suelos que fueron afectados por el vertido, donde todavía existe lodo residual. De hecho, todavía hoy aparecen, periódicamente, formaciones blanquecinas de sulfatos en la zona afectada, sulfatos generados en proceso de oxidación descrito por Alastuey *et al.*, (1999).

Durante la toma de muestras ya había comenzado la aplicación de enmiendas (orgánicas y calcáreas; CMA, 2001). Sin embargo, los valores más altos de  $\text{CaCO}_3$  no coincidieron, en general, con los valores más altos de pH, lo que parece corroborar la hipótesis de que otros factores diferentes del carácter calcáreo de los suelos pudieron influir sobre el pH de los mismos, entre los que podría citarse la oxidación parcial de la piritita comentada anteriormente.

**Tabla 8.** pH, contenido en  $\text{CaCO}_3$  y concentración de nutrientes en los suelos estudiados (valores medios sobre suelo seco; N = 3).

Punto	pH	$\text{CaCO}_3$ (%)	N-Kjel (%)	$\text{P}_{\text{disp}}(\text{mg kg}^{-1})$	$\text{K}_{\text{disp}}(\text{mg kg}^{-1})$
GE	$8,1 \pm 0,2$	$1,6 \pm 1,5$	$0,09 \pm 0,03$	$4,0 \pm 0,8$	$49 \pm 11$
SO	$8,3 \pm 0,04$	$20 \pm 1,3$	$0,10 \pm 0,03$	$15 \pm 7,6$	$336 \pm 97$
RHU	$8,3 \pm 0,07$	$2,5 \pm 1,0$	$0,10 \pm 0,02$	$16 \pm 2,9$	$121 \pm 9$
DO	$7,5 \pm 0,3$	$12 \pm 0,4$	$0,10 \pm 0,006$	$9,7 \pm 3,2$	$159 \pm 18$
LA	$8,1 \pm 0,07$	$7,4 \pm 0,7$	$0,12 \pm 0,003$	$5,7 \pm 0,5$	$241 \pm 3$
AZ	$8,0 \pm 0,1$	$7,1 \pm 0,4$	$0,08 \pm 0,001$	$14 \pm 1,2$	$101 \pm 4$
QU	$7,2 \pm 0,4$	$12 \pm 4,7$	$0,14 \pm 0,02$	$7,6 \pm 1,5$	$156 \pm 52$
TI	$7,9 \pm 0,2$	$4,9 \pm 1,8$	$0,17 \pm 0,01$	$14 \pm 3,5$	$239 \pm 24$
SO-L	$6,9 \pm 0,1$	$2,9 \pm 2,2$	$0,06 \pm 0,01$	$4,4 \pm 0,9$	$90 \pm 37$

### *Contenido en nutrientes*

Según los criterios que recoge la JE-MP (1992), los contenidos de N del suelo de los puntos LA, QU y TI podrían considerarse normales (intervalo normal 0,11 - 0,20 %); el resto de los suelos presentarían un contenido bajo según esta clasificación.

Atendiendo a las características texturales, las concentraciones de P fueron normales en los puntos RHU, SO, AZ y TI (intervalo de 13 – 18 mg kg<sup>-1</sup> para textura franca; JE-MP, 1992). En el resto de puntos el contenido en P fue bajo, destacando GE y SO-L cuyos contenidos pueden considerarse muy bajos (Tabla 8; JE-MP, 1992).

Para el K se considera normal un intervalo de 160 – 235 mg kg<sup>-1</sup> en suelos francos (JE-MP, 1992). En función de este criterio los puntos SO, DO, LA, QU, y TI, tendrían contenidos de K de adecuados a altos, mientras que GE y SO-L presentaron contenidos bajos (Tabla 8).

En conjunto, los resultados obtenidos parecen mostrar que el vertido no influyó sobre las concentraciones de estos tres nutrientes en el suelo, no apreciándose diferencias de fertilidad entre los suelos afectados y a los no afectados.

### ***III.1.2 Nivel de contaminación: concentraciones totales***

Tras el accidente minero de Aznalcóllar, se inició de inmediato una intensa labor de limpieza de los suelos afectados para retirar el lodo que los cubría, junto con los primeros centímetros de suelo. A pesar de ello, los suelos afectados presentan todavía una notable contaminación residual, debido fundamentalmente al enterramiento de lodo que causó la maquinaria utilizada para la limpieza.

### *Concentración de azufre*

Teniendo en cuenta que el azufre fue uno de los componentes más abundantes del vertido pirítico (alrededor de un 40 %, Alastuey *et al.*, 1999), su

concentración en los suelos afectados puede servir como parámetro indicador de su nivel de contaminación.

Los suelos que no fueron afectados por el vertido (GE, SO, R.HU) presentaron niveles de S mucho más bajos que los suelos afectados (LA a SO-L, Tabla 9), con diferencias de concentración que resultaron significativas con frecuencia.

Entre los suelos no afectados, se detectó una concentración de S algo más elevada en Gerena, aunque sin diferencias significativas respecto a los otros dos puntos de referencia, SO y R.HU (Tabla 9). Este hecho muestra la naturaleza pirítica del nivel de contaminación residual detectado en Gerena, derivado de antiguas actividades mineras, más al norte, relacionadas con este mineral.

Entre los suelos afectados por el vertido también se detectaron distintos niveles de contaminación, reflejados por las concentraciones de S. Aunque entre ellos no se registraron diferencias significativas en los niveles de este elemento, sí se registraron diferencias en la significación respecto a los suelos no afectados.

**Tabla 9.** Concentración de S y de los elementos traza As, Pb y Zn extraídos con *aqua regia*. Valores medios  $\pm$  error estándar sobre suelo seco (N = 3). Para cada elemento, valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente (P < 0,05).

Punto	S (mg kg <sup>-1</sup> )	As (mg kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg kg <sup>-1</sup> )
GE	536 $\pm$ 327 ab	12,4 $\pm$ 1,45 a	8,90 $\pm$ 2,90 a	47,3 $\pm$ 9,10 a
SO	290 $\pm$ 39,5 a	6,30 $\pm$ 1,23 a	11,9 $\pm$ 4,31 ab	37,8 $\pm$ 4,60 a
R.HU	217 $\pm$ 42,5 a	8,20 $\pm$ 0,36 a	9,30 $\pm$ 1,15 a	56,8 $\pm$ 4,70 a
LA	1670 $\pm$ 355 abc	43,4 $\pm$ 9,20 a	74,2 $\pm$ 16,9 ab	135 $\pm$ 16,0 a
AZ	3930 $\pm$ 1585 bc	110 $\pm$ 32,9 a	186 $\pm$ 38,2 ab	497 $\pm$ 33,2 ab
TI	4443 $\pm$ 2170 bc	130 $\pm$ 37,3 a	224 $\pm$ 66,0 ab	673 $\pm$ 87,8 b
DO	7690 $\pm$ 3356 c	212 $\pm$ 99,1 a	217 $\pm$ 85,4 ab	781 $\pm$ 208 b
QU	18250 $\pm$ 11854 c	370 $\pm$ 208 a	648 $\pm$ 368 b	659 $\pm$ 75,1 b
SO-L	7068 $\pm$ 3895 c	157 $\pm$ 17,3 a	234 $\pm$ 18,7 ab	447 $\pm$ 182 ab
Conc. Normal <sup>a</sup>	30 - 1600	0,1 - 40	2 - 300	1 - 900
Conc. Tóxica <sup>b</sup>		20	100 - 400	70 - 400

<sup>a</sup> Bowen (1979). Concentración normal en suelos

<sup>b</sup> Ross (1994) y Singh y Steinnes (1994). Concentración tóxica para las plantas



Se pueden distinguir tres grados de contaminación: la concentración de S de los puntos DO, QU y SO-L ( $> 7000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) fue mayor, significativamente, que las de los tres suelos de referencia. La concentración en los puntos AZ y TI ( $3000\text{-}5000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) fue mayor que las registradas en SO y R.HU, pero no respecto al punto de GE. Por último la concentración de S de LA ( $<2000 \text{ mg kg}^{-1}$ ), el punto menos contaminados de los afectados por el vertido, no fue mayor, significativamente, que las de los tres suelos de referencia (Tabla 9).

Esta agrupación de los puntos atendiendo al contenido de S coincide, en cierto modo, con el estado de intervención de los suelos. Los puntos de LA y AZ, (y TI en menor medida) habían sido limpiados y enmendados adecuadamente, habiéndose establecido en ellos un denso tapiz vegetal, especialmente en los dos primeros. Los puntos restantes, DO, QU y SO-L, presentaban un difícil acceso, por lo que su limpieza y corrección resultó escasa o nula. Se trata de los puntos que presentaron un pH más bajo (Tabla 8), fruto posiblemente de la oxidación de los sulfuros de los lodos en ausencia de enmiendas correctoras.

En general, las concentraciones de S de los suelos afectados estuvieron por encima del rango de  $30 - 1600 \text{ mg kg}^{-1}$  referido por Bowen (1979) para suelos normales (más de 11 veces en el punto QU). También reflejan la irregularidad que caracteriza a la contaminación residual con lodos de la zona afectada, donde no se registraron diferencias significativas debido a la dispersión de los resultados.

#### *Concentración de Fe y elementos traza*

Los suelos afectados experimentaron un notable aumento en su concentración de As, respecto a los suelos de referencia, aunque las diferencias no resultaran significativas (Tabla 9), debido a la fuerte dispersión de resultados obtenida para este elemento, hecho que vuelve a reflejar la irregular distribución que caracteriza a la contaminación residual de la zona. Si se comparan por parejas las concentraciones de As (t-Student) solo resultaría significativamente distinta respecto a los puntos de referencia, la del punto SO-L (punto cuya variabilidad fue menor).

El As, junto con el Pb y el Zn, fue uno de los elementos más abundantes del vertido (hasta 4000 mg kg<sup>-1</sup>; Cabrera *et al.*, 1999) lo que motivó una considerable alarma social, por su reconocida toxicidad para animales y plantas. Respecto a los suelos normales de la zona, la concentración de As de los lodos fue hasta 150 veces más alta (Cabrera *et al.*, 1999).

Los mayores aumentos de As se registraron en los puntos QU y DO, seguidos por SO-L y TI, en este orden, correspondiendo al punto LA el menor aumento. Respecto al suelo de referencia SO (en la cuenca del Guadiamar), la concentración de As aumentó 59 veces en QU, 34 veces en DO, y 25 y 21 veces en SO-L y TI respectivamente. En LA sólo aumentó 7 veces. Estos resultados concuerdan en gran medida con la agrupación de suelos realizada en función de las concentraciones de S (QU sería el punto más contaminado y LA el menos).

Se trata de incrementos bastante mayores que los obtenidos por otros autores (por ejemplo: Cabrera *et al.*, 1999; López-Pamo *et al.*, 1999; Galán *et al.*, 2002), que refieren aumentos del orden de 3 ó 4 veces (relación As en suelos afectados/As en suelos no afectados).

Las diferencias con nuestros resultados se pueden explicar por varias razones : a) el valor de fondo de As, y de otros elementos, utilizado por los autores mencionados fue mayor que la concentración de As de los suelos de referencia seleccionados para este estudio. b) Se utilizaron distintas metodologías analíticas (contenidos *quasi* totales en nuestro caso; contenidos totales en el de los autores mencionados), y c) que nuestros resultados procedían de un número de muestras mucho menor que las analizadas en los extensos estudios de suelo de Cabrera *et al.* (1999), López-Pamo *et al.* (1999) y Galán *et al.*, (2002).

Para los fines de nuestro trabajo, el hecho más importante es que las concentraciones de As de todos los suelos afectados, incluido LA, estuvieron muy por encima de la concentración de 20 mg kg<sup>-1</sup>, considerada tóxica para las plantas (Tabla 9).

Las concentraciones de Pb y Zn también fueron muy altas en el vertido (Cabrera *et al.*, 1999), por lo que también aumentó considerablemente el contenido de ambos elementos en los suelos afectados. La mayor concentración de Pb volvió a corresponder al punto QU, con diferencias significativas respecto a



los suelos de referencia GE y R.HU. Las diferencias no resultaron significativas para los restantes suelos afectados, debido a la irregular distribución de la contaminación, según se ha indicado anteriormente (Tabla 9), aunque comparando por pares (*t*-Student), la concentración del punto SO-L también resultó mayor, significativamente, respecto a los puntos de referencia.

En el caso del Zn, los mayores aumentos correspondieron a los suelos afectados de DO, TI y QU, por este orden, con diferencias que resultaron significativas respecto a los tres suelos de referencia (Tabla 9). Como en el caso del As, los incrementos de Pb y Zn, respecto a los suelos de referencia, fueron mayores que los detectados en los trabajos mencionados anteriormente (Cabrera *et al.*, 1999; López-Pamo *et al.*, 1999), por las razones ya indicadas.

Las concentraciones de Pb y Zn de los suelos afectados estuvieron comprendidas dentro de los intervalos considerados normales para suelos, excepto la de Pb en el punto QU, particularmente alta. Se trata de intervalos muy amplios (Tabla 9), que comprenden incluso el rango de toxicidad para las plantas, por lo que sólo aportan una información meramente orientativa.

Los suelos afectados alcanzaron concentraciones de Cu muy por encima de los valores considerados normales para suelos, llegando a superar el intervalo considerado tóxico para las plantas, excepto en el caso de LA, el punto menos contaminado de todos los estudiados (Tabla 10); consecuencia de las concentraciones altas del vertido (hasta 2000 mg kg<sup>-1</sup>, Cabrera *et al.*, 1999).

También en este caso se registraron incrementos, respecto a los suelos de referencia, mayores que los obtenidos por Cabrera *et al.*, (1999) y López-Pamo *et al.*, (1999), debido básicamente, como en casos anteriores, a que estos autores utilizan un valor de fondo de Cu más alto, obtenido a partir de un número mayor de suelos.

El enriquecimiento de Fe, Mn y Ni en los suelos afectados resultó comparativamente bajo con respecto al resto de elementos estudiados. El incremento de Mn y Ni en el vertido, respecto a las concentraciones que suelen tener los suelos, fue prácticamente nulo para Mn y Ni (Cabrera *et al.*, 1999; López-Pamo *et al.*, 1999), y muy bajo para el Fe (López-Pamo *et al.*, 1999; Galán *et al.*, 2002), lo que explicaría los resultados obtenidos.



**Tabla 10.** Concentración de Fe y elementos traza Cu, Mn y Ni extraídos con *aqua regia* en los suelos estudiados. Valores medios  $\pm$  error estándar sobre suelo seco (N = 3). Para cada elemento, valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente ( $P < 0,05$ ).

Punto	Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	Ni (mg kg <sup>-1</sup> )
GE	19967 $\pm$ 2967 a	542 $\pm$ 66,0 a	13,0 $\pm$ 2,4 a	11,8 $\pm$ 1,40 a
SO	18167 $\pm$ 2636 a	354 $\pm$ 56,4 a	15,0 $\pm$ 0,3 a	12,4 $\pm$ 1,70 a
R.HU	29967 $\pm$ 1648 ab	598 $\pm$ 68,0 a	22,4 $\pm$ 3,9 a	20,5 $\pm$ 1,33 a
LA	25333 $\pm$ 2338 ab	463 $\pm$ 16,5 a	41,5 $\pm$ 5,4 ab	18,5 $\pm$ 1,55 a
AZ	25867 $\pm$ 1417 ab	479 $\pm$ 5,2 a	126 $\pm$ 8,5 bc	14,8 $\pm$ 0,25 a
TI	34300 $\pm$ 1124 ab	626 $\pm$ 43,6 a	219 $\pm$ 4,91 bc	20,7 $\pm$ 0,43 a
DO	34867 $\pm$ 5388 ab	654 $\pm$ 109 a	195 $\pm$ 36,9 c	19,9 $\pm$ 0,90 a
QU	47000 $\pm$ 13785 b	435 $\pm$ 28,0 a	205 $\pm$ 31,2 c	23,2 $\pm$ 5,10 ab
SO-L	47717 $\pm$ 1947 b	737 $\pm$ 239 a	140 $\pm$ 28,7 c	32,5 $\pm$ 3,11 b
Conc. Normal <sup>a</sup>	2000 – 550000	20 – 10000	2 – 25	2 – 750
Conc. Tóxica <sup>b</sup>		1500-3000	60 - 125	100

<sup>a</sup> Bowen (1979). Concentración normal en suelos

<sup>b</sup> Ross (1994) y Singh y Steinnes (1994). Concentración tóxica para las plantas

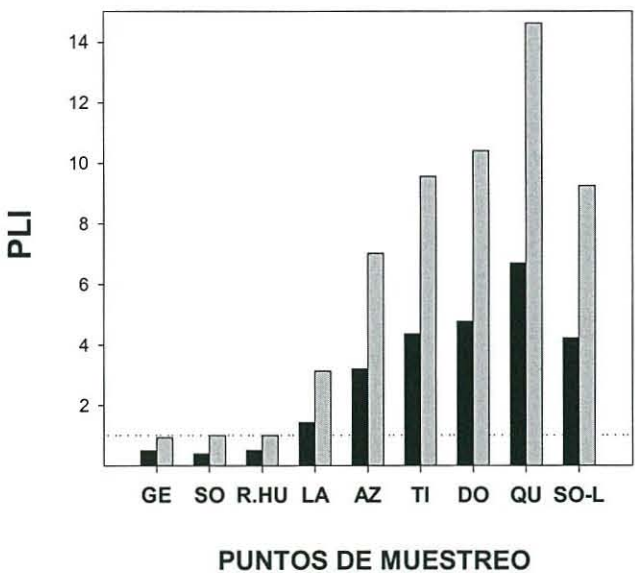
En nuestro caso, los incrementos registrados en los suelos afectados, respecto a los suelos de referencia, resultaron en ocasiones algo más altos, especialmente en el caso de Fe y Ni, y suelo de referencia SO (incrementos de casi tres veces, Tabla 10). Pero en general, las concentraciones de los tres elementos fueron del orden de las existentes en suelos normales, y mucho más bajas que las consideradas fitotóxicas en el caso de Mn y Ni (Tabla 10).

### *Índice de carga contaminante*

Este índice (referido con frecuencia como PLI, del inglés *Pollution Load Index*: Thomlinson *et al.*, 1980) estima de manera sencilla el nivel de contaminación de un suelo por elementos traza. Básicamente, según se describió en el apartado de Materiales y Métodos, consiste en comparar los niveles de estos elementos en suelos contaminados con los considerados normales en suelos

similares no contaminados (valores de fondo o de referencia). Valores de PLI cercanos a 1 indican una carga contaminante parecida al nivel de fondo (baja o nula contaminación), mientras que valores de  $PLI > 1$  indican contaminación, tanto mayor cuanto mayor sea este número (Cabrera *et al.*, 1999).

Para el cálculo de los valores de PLI sólo se han considerado los elementos As, Cu, Ni, Pb y Zn. Hierro y Mn no son elementos potencialmente tóxicos. Como valores de fondo (del inglés “background”), se utilizaron por una parte, los valores medios de los suelos de referencia SO y R.HU (no se consideró GE, debido a su contaminación residual) y por otra los obtenidos por Cabrera *et al.*, (1999) para suelos no afectados de la zona. Se han incluido estos últimos por presentar mayores concentraciones que las de los suelos de los puntos SO y R.HU, según se indicó anteriormente. De esta forma, se obtiene una visión más amplia de la carga contaminante que presentan los suelos afectados.



**Figura 5.** Valores PLI para los 9 puntos de estudio, considerando como valores de fondo de elementos traza: los facilitados por Cabrera *et al.* (1999) para suelos no contaminados de cuenca del Guadiamar (barras negras) y los obtenidos para los suelos de referencia de SO y R.HU (valores medios; barras grises).

Como era de esperar, los valores de PLI son más altos cuando se utilizan como referencia los suelos de los puntos SO y R.HU (criterio B), que cuando se utilizan los valores medios de toda la Cuenca (criterio A) (Figura 5). Existe un

punto, QU, con un nivel de contaminación algo mayor que el de los restantes puntos (presentó la mayor concentración de S, Tabla 9), seguido por el bloque de puntos SO-L, TI y DO, con valores de PLI entre 4 y 5 según el criterio A (entre 9 y 10 según el criterio B), Aznalcázar, con un valor de PLI próximo a 3 (7 según el criterio B) y por fin el punto LA, con un nivel de contaminación razonablemente bajo (PLI próximo a 1 según el criterio A).

Básicamente, estos resultados corroboran las conclusiones obtenidas a partir de las concentraciones de S, destacando la enorme variabilidad que presenta la contaminación residual de la cuenca del Guadiamar, con valores de PLI hasta 6 veces mayor en unos puntos que en otros (por ejemplo, QU respecto a LA).

### ***III.1.3. Nivel de contaminación: concentraciones disponibles***

Del contenido total de un elemento en el suelo, sólo una pequeña fracción está disponible para la planta, fracción constituida fundamentalmente por la cantidad del elemento en solución y la fracción cambiante. Para simular la acción de las raíces de la planta se utilizan, entre otras, extractantes como EDTA (Mortvedt *et al.*, 1991).

El conocimiento de la disponibilidad para la planta de un determinado elemento mineral en el suelo es tanto o más importante que el conocimiento de su contenido total, puesto que ambos valores no suelen estar relacionados. Contenidos totales altos de un elemento no siempre implican disponibilidad alta del mismo elemento, al estar ésta relacionada con numerosas variables edáficas, muchas de ellas con gran variabilidad espacio-temporal; por ejemplo, temperatura y humedad del suelo, actividad de la microfauna y otras (Greger, 1999).

#### ***Concentración de Fe y elementos traza***

Las concentraciones de elementos traza disponibles fueron mayores en los suelos afectados que en los suelos de referencia, aunque las diferencias casi nunca fueron significativas (Tablas 11 y 12), debido a la fuerte dispersión de los



resultados, derivada de la heterogeneidad que caracteriza a la contaminación residual del área afectada.

Se han observado algunas diferencias en el nivel de contaminación de los suelos afectados (fracción disponible), respecto a los resultados obtenidos para los contenidos totales. Por ejemplo, las mayores concentraciones de elementos disponibles no siempre correspondieron al punto QU (punto con mayor valor de PLI), salvo en el caso del As, que sí alcanzó el valor más alto, junto con AZ, en este punto. Ambas concentraciones de As, del orden de  $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ , resultaron mayores, significativamente, que las de los suelos de referencia (Tabla 11).

Para determinados elementos, como Cd, y especialmente Pb, el punto más contaminado fue DO, con diferencias significativas, respecto a los suelos de referencia, para el Pb (Tabla 11). Conviene indicar que la extracción con EDTA puede sobrestimar la disponibilidad de elementos como Pb y Cu (Vidal *et al.*, 1999).

**Tabla 11.** Concentración de los elementos traza As, Cd, Pb y Zn extraídos con EDTA en los suelos estudiados. Valores medios  $\pm$  error estándar sobre suelo seco (N = 3). Para cada elemento, valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente ( $P < 0,05$ ).

Punto	As	Pb	Cd	Zn
GE	$0,015 \pm 0,001$ a	$6,04 \pm 0,45$ a	$0,60 \pm 0,35$ a	$5,21 \pm 1,32$ ab
SO	$0,009 \pm 0,001$ a	$2,97 \pm 0,20$ a	$0,07 \pm 0,04$ a	$2,00 \pm 0,20$ a
R.HU	$0,005 \pm 0,003$ a	$5,16 \pm 0,52$ a	$0,13 \pm 0,05$ a	$3,21 \pm 0,20$ a
LA	$0,13 \pm 0,02$ ab	$10,2 \pm 0,45$ a	$0,65 \pm 0,50$ a	$19,1 \pm 3,32$ ab
AZ	$0,56 \pm 0,11$ b	$21,8 \pm 1,03$ ab	$0,76 \pm 0,03$ a	$70,0 \pm 9,65$ abc
TI	$0,29 \pm 0,09$ ab	$22,2 \pm 2,05$ ab	$1,19 \pm 0,16$ a	$102 \pm 25,2$ bc
DO	$0,29 \pm 0,09$ ab	$38,5 \pm 14,3$ b	$1,38 \pm 0,27$ a	$128 \pm 33,7$ c
QU	$0,59 \pm 0,25$ b	$25,8 \pm 5,10$ ab	$1,20 \pm 0,20$ a	$130 \pm 18,5$ c
SO-L	$0,27 \pm 0,07$ ab	$6,60 \pm 2,30$ a	$0,66 \pm 0,43$ a	$66,1 \pm 35,8$ abc

La movilidad del Pb, junto a la del As, TI e incluso Cu, fue mucho más baja en los suelos afectados que la de elementos como Cd y Zn, según han demostrado Vidal *et al.*, (1999). Resaltar el hecho de que a pesar de no haberse obtenido diferencias significativas para el Cd, al comparar por pares (*t*-Student) los puntos de AZ, TI, DO y QU presentaron concentraciones significativamente

más altas que las del punto de SO (con menor concentración de Cd que los otros dos puntos de referencia).

También cabe destacar que en el caso del punto LA se observó un claro paralelismo entre contenidos totales y disponibles, en el sentido de que ambas fracciones reflejaron la menor contaminación existente en este punto, respecto a los restantes, a pesar de que las diferencias de concentración no siempre resultaran significativas. Tras LA, el punto menos contaminado fue SO-L, aspecto que reflejó el análisis de elementos totales.

Esta circunstancia corrobora el hecho de que no siempre existe relación entre contenidos totales y disponibles. A pesar de tener pH ácido, los suelos de SO-L presentaron contenidos comparativamente bajos de Cd, Pb y Zn, respecto a puntos como TI, DO y QU. Pequeñas diferencias texturales (el suelo de SO-L era algo más pobre que los restantes suelos afectados, al estar situado en una zona pedregosa del cauce) pueden haber influido en estas diferencias de disponibilidad.

De los restantes elementos analizados, sólo el Cu (cuyos niveles pueden haber sido sobrestimados mediante la extracción con EDTA) resultó significativamente más alto en los suelos afectados que en los de referencia, especialmente en los puntos TI, DO y QU. La concentración en el punto LA fue de nuevo muy baja (Tabla 12).

**Tabla 12.** Concentración de los elementos Cu, Fe, Mn y Ni extraídos con EDTA en los suelos estudiados. Valores medios  $\pm$  error estándar sobre suelo seco (N = 3). Para cada elemento, valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente (P < 0,05).

Punto	Fe	Mn	Cu	Ni
GE	99,0 $\pm$ 11,4 a	85,8 $\pm$ 2,35 bc	4,41 $\pm$ 1,30 a	0,42 $\pm$ 0,11
SO	33,1 $\pm$ 0,86 a	35,4 $\pm$ 4,90 a	3,48 $\pm$ 0,57 a	0,36 $\pm$ 0,07
R.HU	143 $\pm$ 26,4 a	108 $\pm$ 19,0 c	6,12 $\pm$ 1,00 a	0,68 $\pm$ 0,12
LA	36,2 $\pm$ 0,65 a	49,3 $\pm$ 1,85 ab	7,77 $\pm$ 0,92 a	0,29 $\pm$ 0,005
AZ	74,4 $\pm$ 5,88 a	71,7 $\pm$ 5,33 abc	28,5 $\pm$ 3,90 b	0,37 $\pm$ 0,09
TI	75,3 $\pm$ 9,90 a	77,8 $\pm$ 6,60 abc	58,7 $\pm$ 7,82 c	0,44 $\pm$ 0,12
DO	141 $\pm$ 77,0 a	78,0 $\pm$ 10,1 abc	46,7 $\pm$ 6,90 c	0,44 $\pm$ 0,07
QU	831 $\pm$ 745 a	82,5 $\pm$ 10,3 abc	49,8 $\pm$ 2,88 c	0,83 $\pm$ 0,23
SO-L	162 $\pm$ 71,2 a	68,9 $\pm$ 15,9 abc	20,5 $\pm$ 4,80 ab	0,76 $\pm$ 0,20

Las concentraciones de Fe, Mn y Ni fueron bastante similares en todos los suelos, salvo la de Fe del punto QU, comparativamente alta, aunque sin diferencias significativas respecto a las obtenidas en los demás suelos. Entre los suelos de referencia, destacan los valores altos de Fe, Mn y Ni registrados en el punto R.HU (Tabla 12). Puede que estas diferencias se deban a diferencias mineralógicas entre los suelos, aspecto no contemplado, al no formar parte de los objetivos de nuestro estudio.



### **III.2. Planta**

Para el estudio de la concentración de elementos traza y estado nutricional de la grama, las muestras vegetales fueron agrupadas teniendo en cuenta el tipo de suelo sobre el que estaban creciendo; así se dispuso de tres grupos:

Gramas creciendo sobre suelos no afectado, denominados en conjunto como suelo **C**, que comprendería las plantas de GE, SO y R.HU; gramas procedentes de los suelos que (en teoría) habían sido limpiados y enmendados, suelo **AE**, que corresponderían a los puntos LA, AZ y TI; por último suelo **AL**, comprendería gramas sobre zonas afectadas y cuya limpieza fue escasa o nula, por su situación, puntos DO, QU y SO-L.

#### ***III 2.1. Concentración de nutrientes***

La presencia de elementos traza en concentraciones superiores a los valores normales en el suelo, puede causar efectos negativos sobre la nutrición mineral de las plantas. En la bibliografía se han descrito procesos antagónicos entre diversos nutrientes y elementos traza que afectan al proceso de nutrición de la planta (Markert, 1987, Barceló y Poschenrieder, 1990).

Las plantas procedentes de los suelos tipo **AL** presentaron menor concentración de N que las de los suelos **AE** y **C**. Por tanto, se pudo inferir que la presencia de elementos traza en los suelos del tipo **AL** afectó negativamente la absorción de N por la planta. Sin embargo, en las de suelo **AE** no se encontraron diferencias significativas, respecto a las plantas del suelo control, aunque su concentración de N fue ligeramente más baja, pero todavía alrededor del 2 % del peso de la planta. Posiblemente, la eficacia de las labores, no sólo de limpieza, sino también de aplicación de enmiendas pudo compensar el efecto negativo de la contaminación (Tabla 13).

Las concentraciones de P no presentaron diferencias significativas entre las gramas que crecían en los tres tipos de suelo; por el contrario para el K sí se obtuvo diferencia significativa entre las plantas de los suelos **AE** y **C**. En este

caso, las concentraciones de las gramas que crecían sobre los suelos más contaminados (AL) resultaron ligeramente superiores a las obtenidas en los suelos tipo AE, muy contaminados, aunque la diferencia no resultó significativa (Tabla 13).

**Tabla 13** Concentración de nutrientes en tejidos vegetales de grama, en función del tipo de suelo en el que crecen. Valores medios  $\pm$  error estándar (N=3). Para cada elemento, valores seguidos por la misma letra no difieren significativamente ( $P < 0,05$ ).

Elemento	Tipo suelo	Concentración (g 100g <sup>-1</sup> )	Elemento	Tipo suelo	Concentración (g 100g <sup>-1</sup> )
N	C	1,84 $\pm$ 0,11 <b>b</b>	Ca	C	0,43 $\pm$ 0,03 <b>a</b>
	AE	1,70 $\pm$ 0,70 <b>b</b>		AE	0,65 $\pm$ 0,06 <b>b</b>
	AL	1,26 $\pm$ 0,10 <b>a</b>		AL	0,67 $\pm$ 0,03 <b>b</b>
P	C	0,18 $\pm$ 0,02 <b>a</b>	Mg	C	0,17 $\pm$ 0,02 <b>a</b>
	AE	0,15 $\pm$ 0,006 <b>a</b>		AE	0,23 $\pm$ 0,01 <b>b</b>
	AL	0,16 $\pm$ 0,01 <b>a</b>		AL	0,21 $\pm$ 0,01 <b>ab</b>
K	C	1,83 $\pm$ 0,12 <b>b</b>	S	C	0,40 $\pm$ 0,01 <b>a</b>
	AE	1,24 $\pm$ 0,16 <b>a</b>		AE	0,58 $\pm$ 0,02 <b>b</b>
	AL	1,64 $\pm$ 0,10 <b>ab</b>		AL	0,57 $\pm$ 0,40 <b>b</b>

Las concentraciones de Ca de las plantas que crecían en los suelos de tipo AE y AL fueron mayores significativamente, que las procedentes del suelo tipo C. Podría pensarse en un efecto positivo de las enmiendas calcáreas aplicadas. Sin embargo, teniendo en cuenta que éstas no pudieron aplicarse en los suelos de tipo AL, muy inaccesibles, cabe pensar en una posible potenciación de la absorción, y transporte, de Ca por parte de la planta, como mecanismo de defensa ante la situación de estrés creada por los elementos traza.

Tampoco puede atribuirse esta mayor concentración de Ca en las plantas afectadas (suelos AE y AL) a una mayor presencia de Ca en estos suelos. A título de ejemplo, puede indicarse que la concentración de Ca de las gramas recolectadas en los puntos DO y LA (afectadas por el vertido), del orden del 0,7 %, fue mayor que la de las plantas del suelo no afectado SO, próxima a 0,4 %. Sin embargo este suelo tenía un contenido cálcico mayor (79 g kg<sup>-1</sup> de Ca total) que el del punto DO y LA (58 g kg<sup>-1</sup> de Ca total).

La concentración de Mg fue mayor, significativamente, en el caso de las plantas que crecían sobre el suelo de tipo AE (respecto al suelo de referencia, C). La concentración de Mg de las plantas de los suelos de tipo AL, también fue mayor que las del suelo control, aunque no de forma significativa (Tabla 13). En cierto modo, las plantas afectadas mostraron para el Mg la misma tendencia que para el Ca, esto es concentraciones mayores ante la presencia de elementos traza en el suelo.

La concentración de S de las gramas que crecían sobre los suelos afectados del tipo AE y AL, del orden de 0,6 % (Tabla 13), resultó más alta, significativamente, que la obtenida en las plantas control (0,4 %, suelos no afectados de tipo C).

Estos resultados coinciden con las mayores concentraciones de S detectadas en los suelos contaminados, y corroboran el hecho de que en estos suelos se producen oxidaciones periódicas de pirita (sulfuros) que genera sulfatos, forma en que el S es tomado por las plantas. Como se recordará, a estos de oxidación periódica se atribuyó el hecho de que el pH de los suelos afectados fuese ligeramente más bajo que el de los suelos no afectados.

De todas formas, la concentración de S de las plantas siempre se mantuvo en niveles que pueden ser considerados normales (se considera como intervalo normal en plantas superiores de 0,1-1 %). Hay que tener en cuenta que las gramíneas, en general, tienen menor capacidad de absorción de S que otras plantas (Navarro y Navarro, 1984).

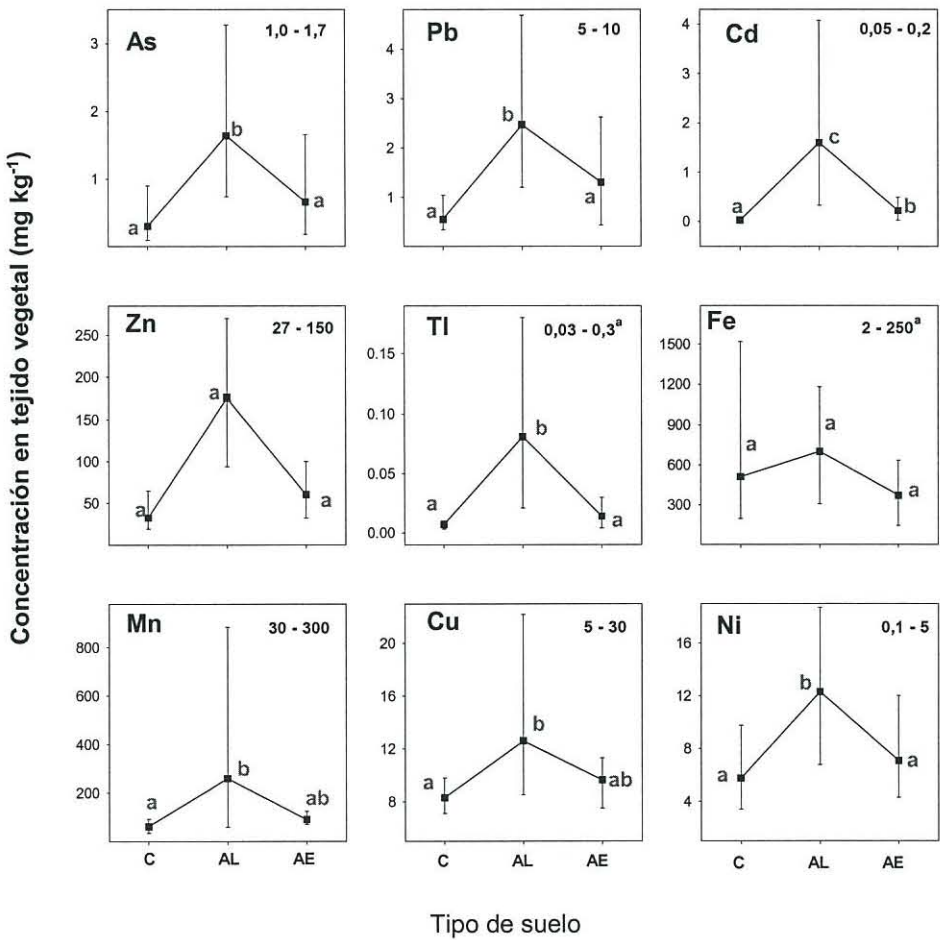
### ***III.2.2 Concentración de elementos traza***

Agrupando las plantas en función de los tres tipos de suelo descritos con anterioridad (C, suelos de referencia; AE, suelos afectados, pero limpiados y enmendados; AL suelos afectados sin limpiar ni enmendar), se comprobó que las mayores concentraciones de elementos traza se alcanzaron en los suelos de tipo AL. Hay que tener en cuenta que se trata de suelos aislados, poco representativos del estado actual de la cuenca, pero dan idea de los problemas de toxicidad que



podrían haberse originado si no se hubiese acometido la limpieza de los suelos de forma inmediata.

En los suelos tipo AL, las concentraciones de As, Pb, Cd, Tl y Ni en los tejidos de la grama fueron mayores, significativamente, que en los suelos de referencia y tipo AE (enmendados). Sin embargo, salvo en el caso del Cd, no se registraron diferencias significativas entre los tipos de suelo, AE y N, lo que prueba la eficacia de las labores de limpieza y la aplicación de las enmiendas, al menos para algunos elementos (Figura 6).



**Figura 6.** Concentración de elementos traza en tejidos de grama recolectada en 3 situaciones: suelo control (C, n = 9), suelo afectado de difícil acceso para la limpieza (AL, n = 9) y suelo afectado limpiado y enmendado (AE, n = 9). Se indica la media y el intervalo entre valores máximos y mínimos. Para cada elemento y tipo de suelo, letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ). En el extremo superior derecho de cada gráfica aparecen los valores normales en plantas (según Kabata-Pendias y Pendias, 1992 y Bowen, 1979).

Las concentraciones de Cu y Mn también fueron mayores en los suelos del tipo AL, aunque no se produjeron diferencias estadísticamente significativas respecto a las concentraciones obtenidas en los suelos de tipo AE; tampoco se produjeron diferencias significativas entre las plantas de los suelos AE y C. Sin embargo las diferencias entre AE y C no resultaron significativas. En el caso de Zn y Fe no se registraron diferencias significativas en ningún caso, debido a la variabilidad de las concentraciones de cada grupo de plantas; sin embargo, comparado cada pareja de sitios por separado (*t*-Student), el Zn fue significativamente mayor en los suelos de tipo AL que en los suelos control (C, Figura 6).

Cabe destacar el mayor contenido de Mn y Ni en las plantas de los suelos del tipo AL, teniendo en cuenta su escasa relevancia en la composición del vertido (Cabrera *et al.*, 1999).

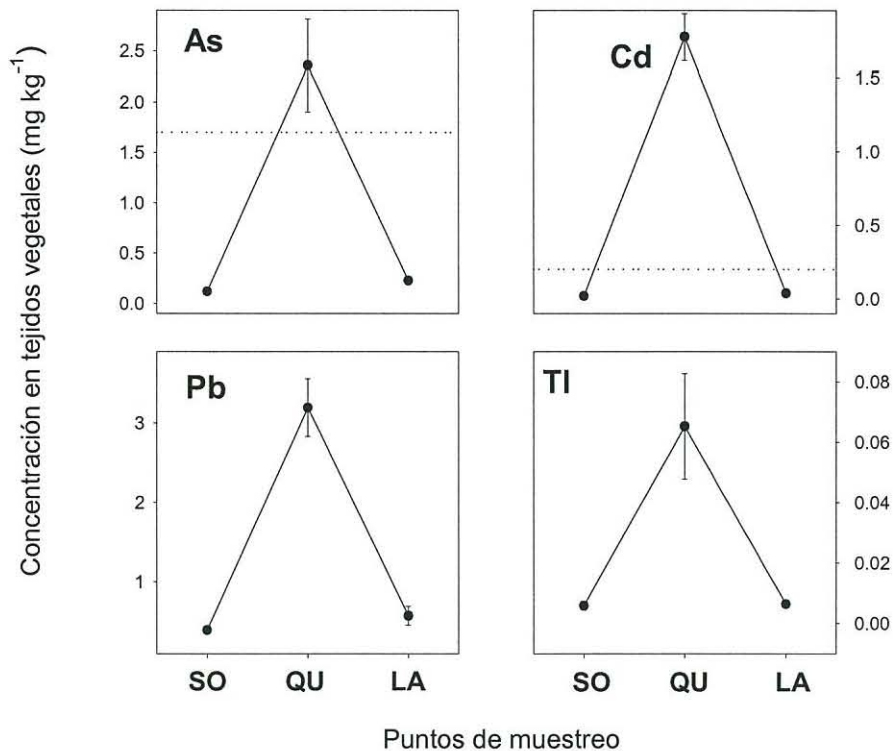
Los resultados obtenidos para Mn, pueden ser debidos a que las gramíneas toleran elevadas concentraciones de Mn en sus tejidos (Foy *et al.*, 1998) y parecen responder a pequeños cambios de concentración, o disponibilidad, en el suelo. Algo similar puede haber ocurrido en el caso del Ni.

La figura 6 muestra que en los suelos de difícil acceso, mal o nada limpiados, sólo el Cd, de forma general superó el intervalo que se considera normal en plantas superiores. También fue el único elemento cuya concentración en la grama de los suelos de tipo AE resultó mayor, significativamente, que la obtenida en los suelos de tipo C. Todo ello parece indicar que en la actualidad puede ser uno de los elementos más problemáticos en lo que hoy día constituye el Corredor Verde del Guadiamar. Su monitorización a más largo plazo parece pues aconsejable.

Puntualmente, las concentraciones de As y Zn también superaron en los suelos de tipo AL, el límite superior del intervalo considerado normal en plantas. Sin embargo, los valores de Pb y Tl siempre estuvieron comprendidos dentro de este intervalo, e incluso por debajo del mismo, como en el caso del Pb. Esta circunstancia prueba la baja disponibilidad de ambos elementos en los suelos afectados, aspecto señalado previamente por Vidal *et al.* (1999).

Cabe destacar que tanto el Fe como el Ni, superaron en los tres tipos de suelo las concentraciones consideradas normales en las plantas. En el caso del Ni este incremento no resultó tan acusado en los suelos C y AE como en los suelos de tipo AL, mientras que para el Fe, los valores siempre estuvieron muy por encima de este intervalo, incluso en los puntos de referencia (Figura 6). Esto pudo ser debido a que las gramíneas son plantas capaces de absorber grandes cantidades de Fe (Kabata-Pendias y Pendias, 1992), ya que disponen de una estrategia específica para tal fin, con la que no cuentan otras plantas. De cualquier forma, se trata de valores altos que parecen probar la existencia, en los suelos estudiados, de condiciones favorables para la absorción de Fe por parte de plantas eficaces, en este sentido.

Conviene indicar que la agrupación de suelos realizada (tipos C, AL y AE) pretende cubrir, en lo posible, la variabilidad existente en cada grupo, dentro de la cuenca.



**Figura 7.** Concentración de As, Cd, Pb y Tl en tejidos de grama recolectada en los puntos: SO (control, n=3), QU (zona afectada de difícil acceso para la limpieza, n = 3) y LA (zona afectada limpiada y enmendada, n = 3). Se indica la media  $\pm$  error estándar. Con línea punteada se indican los valores normales en plantas (según Kabata-Pendias y Pendias, 1992).



Es obvio que dentro de los suelos más conflictivos, los de tipo AL, existen algunos más contaminados que otros. Seleccionando, por ejemplo, el punto de referencia SO (cuyas concentraciones de elementos traza fueron las más bajas), uno de los puntos más contaminados dentro de los suelos de tipo AL (punto QU) y uno de los suelos mejor limpiados y enmendados, dentro de los suelos de tipo AE (punto LA), se comprueba que las diferencias para determinados elementos traza son más acusadas, hasta el punto de que en el punto QU las concentraciones de As superaron el valor característico en plantas superiores.

### III.3 Relación Suelo-Planta

La concentración de elementos traza en los tejidos vegetales no siempre puede correlacionarse con su concentración en la solución del suelo. Para el estudio de la relación existente entre los elementos traza del suelo y de la planta, se han utilizado los valores correspondientes a la extracción con EDTA, indicadores de la fracción que puede ser más disponible para la planta.

En el caso de los elementos Cd, Cu, Pb y Zn se obtuvieron correlaciones estadísticamente significativas ( $p < 0,01$ ). La mejor correlación se obtuvo para el Zn ( $r = 0,693$ ), siendo más bajas las obtenida para Cd, Cu y Pb (Figura 8).

La mejor correlación para Cd y Zn se puede explicar por la mayor movilidad en el suelo de ambos elementos, comparativamente alta, y la facilidad con la que son absorbidos por la planta. Correlaciones significativas para Cd y Zn también se han obtenido en el caso del álamo blanco (Madejón *et al.*, 2001).

Para Pb y Cu, a pesar de que son retenidos en el suelo con mayor facilidad (y, además, el Pb también en la raíz, una vez absorbido por la planta: Kabata-Pendias y Pendias, 1992), también se han obtenido correlaciones razonablemente altas, lo que demuestra que parte de la fracción disponible fue absorbida y transportada hacia la parte aérea de la grama. En el caso del Pb también hay que tener en cuenta la contribución de una posible absorción foliar de este elemento (Singh *et al.*, 1997).

En un estudio previo (Madejón *et al.*, 2002), en el que también se abordó la correlación entre elementos traza en los suelos y la parte aérea de las gramas (muestreo realizado en 1999), se obtuvieron correlaciones más altas para Cd ( $r = 0,95$ ), Zn ( $r = 0,85$ ) y Pb ( $r = 0,63$ ); sin embargo, no fueron significativas para el Cu.

Las variaciones interanuales en el nivel de significación de las correlaciones suelo-planta pueden tener causas diversas, ya que en la naturaleza son muy numerosas las variables, no controladas, que pueden afectar a este tipo de relaciones; incluidas las variaciones periódicas de disponibilidad que puede experimentar el lodo residual. Además, la acumulación de metales en las plantas

no sólo varía con el elemento en cuestión, especie y órgano de la misma, sino también con la edad (estado de desarrollo en plantas anuales), que puede variar de un año a otro en función de las plantas que se muestreen (Barman *et al.*, 2000).

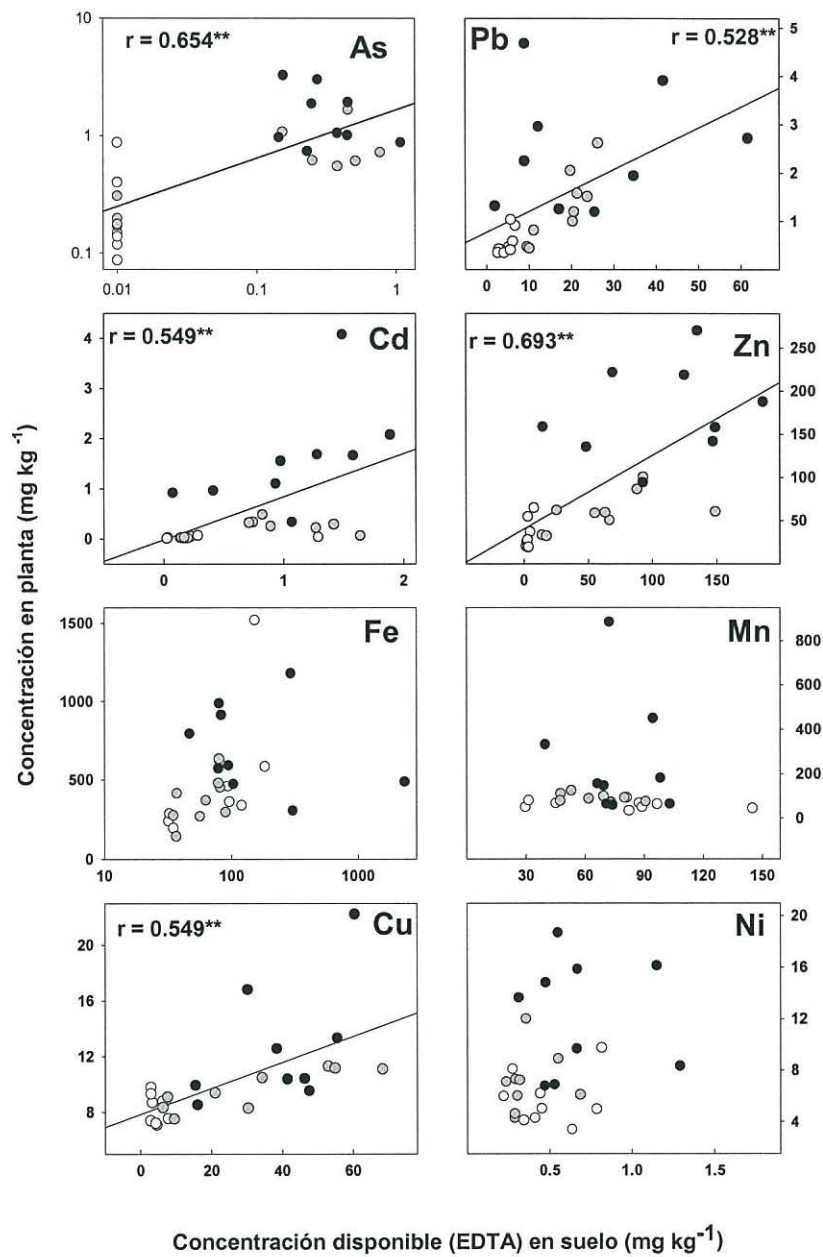
Para el Cu se ha obtenido una correlación significativa (Figura 8), cuando en años anteriores no la hubo. La correlación fue mejor a medida que aumentó la concentración en el suelo (por encima de 20 mg kg<sup>-1</sup>). Puede ocurrir que a concentraciones relativamente bajas, la absorción de Cu esté regulada por la planta, comenzando a ser pasiva a concentraciones más altas (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). De todas formas este hecho no explicaría la ausencia de correlación en los años anteriores, por lo que convendría seguir estudiando este aspecto concreto, en muestras posteriores, de una forma más exhaustiva.

Para Fe, Mn y Ni, las correlaciones suelo-planta no fueron significativas. En el caso del Fe y Ni, tampoco se obtuvieron correlaciones significativas en muestreos anteriores (sólo en el caso del Mn se obtuvo, ocasionalmente, una significación razonable). Para el Fe, cabe pensar que la notable capacidad que tienen las gramíneas para absorberlo, junto con las interferencias frecuentes que ocasiona la contaminación externa en su determinación (Madejón *et al.*, 2003), pueden haber influido en la falta de correlación; en el caso del Ni, parece más probable la existencia de procesos antagónicos, en su absorción, derivadas de la presencia de otros elementos traza en concentraciones elevadas.

Para As se han producido absorciones altas del mismo ante concentraciones relativamente bajas en el suelo (Figura 8), circunstancia que ha imposibilitado la existencia de una correlación significativa cuando se utilizan los valores normales. Sólo se obtuvo una correlación significativa cuando se utilizó una escala logarítmica.

En resumen atendiendo a los resultados obtenidos se puede inferir que los elementos Cd y Zn, y en menor medida Cu, Pb tienden a acumularse en los tejidos vegetales en los suelos más contaminados, lo que motiva que las concentraciones en la grama (parte aérea) y en el suelo (fracción extraíble con EDTA) estén correlacionadas positiva y significativamente.





**Figura 8.** Correlación entre la concentración de elementos traza disponibles en el suelo y los contenidos de estos elementos en los tejidos de la grama. En el caso del As escala logarítmica. Puntos no afectados (en blanco), puntos limpiados y enmendados (en gris) y puntos afectados de difícil acceso para su limpieza (en negro).

Las concentraciones de Fe, Mn y Ni en los tejidos vegetales (parte aérea) parece ser independiente de su concentración en el suelo (extracción con EDTA), y en el caso del As parece existir cierta dependencia no lineal (aunque sí logarítmica).

## IV. CONCLUSIONES

### *Suelos*

A pesar de la inmediata limpieza de los suelos que se llevó a cabo tras el accidente minero de Aznalcóllar, el nivel de contaminación por elementos traza de los suelos afectados (tres años después del vertido) sigue siendo alto, muy superior al de los suelos no afectados, esto es, muy por encima de los valores normales, concentraciones “background”, que caracterizan a estos suelos.

Aunque en su mayoría, las zonas afectadas resultaron accesibles para las labores de limpieza de los suelos, algunos de los sitios más próximos al cauce, y algunas zonas especialmente complicadas, como las Doblas y Quema, fueron muy difíciles de limpiar, por lo que su nivel de contaminación es muy alto (el mismo, prácticamente, que tras el vertido).

Mientras que en las zonas que pudieron ser limpiadas con relativa facilidad los valores de PLI de los suelos (índice de carga contaminante) oscilaron alrededor de 3 (valor razonablemente más alto que la unidad, correspondiente a los suelos no afectados, de referencia), en estos puntos que no pudieron ser limpiados se han llegado a detectar valores de PLI de hasta 7. El seguimiento a largo plazo del nivel de contaminación de estas zonas (niveles totales y disponibles) parece pues muy necesario.

No siempre existió relación entre los contenidos totales y disponibles de elementos traza, en los suelos afectados, por lo que resulta imprescindible determinar esta última fracción para conocer la incidencia real que puede tener el nivel de contaminación de un suelo sobre la red trófica.

En general, tanto los contenidos totales como disponibles de elementos traza pusieron de manifiesto que la distribución del nivel de contaminación en la zona afectada es muy errático, lo que exige la precisa georeferenciación de cada punto de estudio.

Indicar por último que aunque los niveles de S de los suelos afectados siguen siendo altos, con oxidaciones y acidificaciones periódicas (el pH de estos suelos es ligeramente más bajo que el de los suelos de referencia, a pesar de que

tienen con frecuencia un contenido mayor de  $\text{CaCO}_3$ ), este proceso de acidificación (a nivel de “micronichos” de suelo”) ya no parece influir en gran medida sobre la disponibilidad de nutrientes, P especialmente (aspecto que sí describe la bibliografía para períodos inmediatos al accidente, cuando todavía había que considerar la influencia de las aguas ácidas del vertido).

### *Plantas*

La presencia de elementos traza y S, en los suelos afectados por el vertido no influyó sobre las concentraciones de P de la grama recolectada en los mismos. Por el contrario, sí parece que influyó sobre las concentraciones de N y K, que tendían a ser menores (con diferencias significativas en ocasiones) en la grama de los suelos afectados que en la de los no afectados.

Sin embargo, las concentraciones de S, Ca, y en menor medida Mg, tendían a ser mayores (también con diferencias significativas en ocasiones) en la grama de los suelos afectados por el vertido. Estas concentraciones mayores de S prueban la existencia de acidificaciones periódicas en los suelos, con la consiguiente formación de sulfatos. Estos procesos de acidificación también pudieron influir parcialmente en la absorción de Ca y Mg (aunque también habría que considerar mecanismos de defensa de la propia planta ante la presencia de elementos traza, que potenciaron su toma, especialmente de Ca).

Las concentraciones de los elementos traza As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn de la grama que crecía en los puntos más contaminados (inaccesibles para su limpieza) fueron mayores, en general significativamente, que las correspondientes concentraciones de la grama de los suelos no afectados, e incluso de los suelos mejor recuperados, aspecto importante por su incidencia potencial sobre la red trófica.

Por el contrario, salvo en el caso del Cd, las concentraciones de estos elementos en la grama que crecía sobre suelos fácilmente accesibles para la limpieza (razonablemente bien limpios y enmendados) no fueron mayores que la obtenidas para las gramas de los suelos de referencia. Estos resultados demostraron que la labores de limpieza, y aplicación de las enmiendas, fueron



eficaces en los suelos donde pudieron realizarse. También ponen de manifiesto que, actualmente, el Cd es uno de los elementos cuya monitorización a largo plazo parece necesaria en toda la cuenca.

Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto que las concentraciones disponibles de Cd y Zn, y en menor medida de As, Cu y Pb correlacionaron significativamente con las correspondientes concentraciones en los tejidos de la grama, por lo que, para las condiciones edafo-climáticas de la cuenca, esta planta podría constituir un buen bioindicador de la contaminación, especialmente de Cd y Zn.

## V. BIBLIOGRAFÍA

Alastuey A., García-Sánchez A., López F., Querol X., 1999. Evolution of pyrite mud weathering and mobility of heavy metals in the Guadiamar valley after the Aznalcóllar spill, South-west Spain. *The Science of the Total Environment* 242, 41-55.

Barceló J., Poschenrieder Ch., 1990. Plant water relations as affected by heavy metal stress: a review. *Journal of Plant Nutrition* 13, 1-37.

Barman S.C., Sahu R.K., Bhargava C., Chatterjee C., 2000. Distribution of heavy metals in wheat, mustard, and weed grown in field irrigated with industrial effluents. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 64, 489-496.

Bowen H.J.M., 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, London, 333 pp

Bower C.A., Reitemeier R.F., Fireman M., 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Science* 73, 251-261.

Burton G., 1978. El pasto bermuda. En: Hughes H.D., Metcalfe D.S. (editores). *Forages*. C.E.C.S.A. Méjico, 305-314.

Cabrera F., Clemente L., Díaz Barrientos E., López R., Murillo J.M., 1999. Heavy metal pollution of soils affected by the Guadiamar toxic flood. *The Science of the Total Environment* 242, 117-129.

Cabrera F., 2000. La contaminación por metales pesados en el Valle del Guadiamar tras el vertido de Aznalcóllar. *Retema*, 37-48

Clemente L., Cabrera F., García L.V., Cara J.S., 2000. Reconocimiento de suelos y estudio de su contaminación por metales pesados en el valle del Guadiamar. *Edafología*, 7-3, 337-349.

C.M.A. (Consejería De Medio Ambiente), 1998. Informes científicos sobre el seguimiento del accidente de Aznalcóllar. Junta de Andalucía, Consejería de Medio Ambiente, Sevilla.

C.M.A. (Consejería De Medio Ambiente), 2001. Corredor Verde del Guadiamar. Abril 1998 – Abril 2001. Junta de Andalucía, Consejería de Medio Ambiente, Sevilla, 70 pp.

Fiorilo E.R., Martínez D.B., 1999. Estudio y Cartografía de los Suelos de un Tramo del Río Guadiamar Afectado por Lodos Tóxicos. XXXVI Curso Internacional de Edafología y Biología Vegetal. IRNAS.

Foy C.D., Scott B.J., Fisher J.A., 1988. Genetic differences in plant tolerance to manganese toxicity. En: Graham R.D., Hannam R.J., Uren N.C. (editores). Manganese in Soils and Plants. Dordrecht, Kluwer Academic Publisher, pp. 293-307.

Galán E., González I., Fernández-Caliani J.C., 2002. Residual pollution load of soils impacted by the Aznalcóllar (Spain) mining spill after clean-up operations. The Science of the Total Environment 286, 167-179.

Grant C.D., Campbell C.J., Charnock N.R., 2002. Selection of species suitable for derelict mine site rehabilitation in New South Wales, Australia. Water, Air, and Soil Pollution 139, 215-235.

Greger M., 1999. Metal availability and bioconcentration in plants. En: Prasad M.N.V., Hagemeyer J., editores. Heavy Metals Stress in Plants. From Molecules to Ecosystems. Berlin, Springer-Verlag, pp 1-27.

Griepink B., Muntau H., 1987. The certification of the contents (mass fractions) of arsenic, cadmium, copper, lead, selenium and zinc in a sea lettuce (*Ulva lactuca*). CRM no. 279. BCR Information (reference materials), Report no. EUR 11185 EN, CEC, Brussels.

Griepink B., Muntau H., 1988a. The certification of the contents (mass fractions) of As, B, Cd, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se and Zn in rye grass CRM 281. BCR Information (reference materials), Report no. EUR 11839 EN, CEC, Brussels.

Griepink B., Muntau H. 1988b. The certification of the contents (mass fractions) of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sc, Se and Zn in three sediments. BCR Information, Report no. EUR 11850 EN. ECSC-EEE-EAEC, Brussels.

ITGE (Instituto Tecnológico Geominero de España), 1998. Contribución al establecimiento del fondo geoquímico previo a la rotura de la balsa minera de Aznalcóllar, en el aluvial del río Guadamar (Sector Aznalcóllar-Entremuros). Instituto Tecnológico Geominero de España, Ministerio de Medio Ambiente, Madrid, 31 pp.

ITGE (Instituto Tecnológico Geominero de España), 1999. Contribución del ITGE a la valoración de los efectos del accidente de Aznalcóllar y la recuperación de la cuenca del río Guadamar. Instituto Tecnológico Geominero de España, Madrid, 16 pp.

JE – MP (JUNTA DE EXTREMADURA – MUNDI PRENSA), 1992. Interpretación de Análisis de Suelo, Foliar y Agua de Riego. Consejo de Abonado (Normas Básicas). Coedición de la Consejería de Agricultura y Comercio de la Junta de Extremadura y Ed. Mundi-Prensa, Madrid, 280 pp.



Kabata-Pendias A., Pendias H., 1992. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 365 pp.

López-Pamo E., Arranz J.C., Antón C., Baretino D., 1999. Contribución del ITGE a la evaluación de los efectos del accidente minero de Aznalcóllar sobre los suelos de la Cuenca del Guadiamar. *Tecnoambiente* 86, 21-26.

Madejón P., Marañón T., Murillo J.M., Cabrera F., López R., Robinson B., 2001. *Populus alba* L. as a biological heavy metal indicator in the Guadiamar riparian forest affected by the spill. 11<sup>th</sup> Annual Meeting SETAC Europe, Madrid. Abstracts, p.241 (W/MF182).

Madejón P., Murillo J.M., Marañón T., Cabrera F., López R., 2002. Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb in wild grasses affected by the Aznalcóllar mine spill (SW Spain). *The Science of the Total Environment* 290, 105-120.

Madejón P., Marañón T., Murillo J.M., Cabrera F., 2003. Evolution of arsenic, lead, iron and manganese in evergreen trees affected by the Aznalcóllar mine spill. En: Del Valls, T.A., Blasco, J. (editores.): *Integrated Assessment and Management of the Ecosystems Affected by the Aznalcollar Mining Spill* (SW, Spain), UNESCO Publication (en prensa).

Markert B., 1987. Interelement correlations in plants. *Fresenius' Zetschrift Fur Analytische Chemie* 329, 462-465.

Marschner H., 1995. Mineral Nutrition of Higher Plants. Academic Press, Cambridge, 189 pp.

McLauling M.J., 2000. Heavy metals. En: Lal. R. (editor): *Encyclopedia of Soil Science*, Marcel Dekker, Inc., New York, 650-653.

Mortvedt J.J., Cox F.R., Shuman L.M., Welch R.M., 1991. Micronutrients in Agriculture. SSSA Book Series no. 4. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, 760 pp.

Murphy J., Riley, J.P., 1962. A modified single method for determination of phosphate in natural waters. *Analytical Chimica Acta* 27, 31-36.

Navarro S., Navarro, G., 1988. Temas de Química Agrícola. El Suelo y los Elementos Químicos Esenciales para la Vida Vegetal. Editorial Academia, S.L., León, 601 pp.

Newman D., 1992. Element Steward Abstract for *Cynodon dactylon*. The Nature Conservancy. Virginia.

Olsen S.R., Cole C.W., Watanabe F.S., Dean L.A., 1954. Estimation of available phosphorous in solis by extraction with sodium bicarbonate. US Dep. of Agriculture, Circular 939.

Quevauviller P.H., Rauret G., López-Sánchez J.F., Rubio R., Ure A., Muntau H., 1997. The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn in sediment following a three-step sequential extraction procedure: CRM 601. BCR Report EUR-17554-EN, European Commission, Brussels.

Ross S.M., 1994. Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems. En: Ross S.M. (editor): Toxic Metals in Soil-Plant System. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 3-25.

Sims J.T., Johnson G.V., 1991. Micronutrient soil tests. En: Mortvedt J.J., Cox F.R., Shuman L.M., Welch R.M. (editores): Micronutrients in Agriculture. Soil Science Society of America, Inc. Publ., Madison, WI, USA., 427-476.

Singh B.R., Steinnes E., 1994. Soil and water contamination by heavy metals. En: Lal R., Stewart A. (editores): Soil Process and Water Quality. Advances in Soil Science. Boca Raton, Florida, Lewis Publishers., 233-271.

Singh N., Pandey V., Misra J., Yunus M., Ahmad K.J., 1997. Atmospheric lead pollution from vehicular emissions-measurements in plants, soil and milk samples. Environmental Monitoring and Assessment 45, 9-19.

Thornthwaite C.W., 1948. An approach toward a rational classification of climate. Geographycal Review 38 (1), 55-94.

Tomlinson D.L., Wilson J.G., Harris C.R., Jeffrey D.W., 1980. Problems in the assessments of heavy-metal levels in estuaries and formation of a pollution index, Helgolander. Meeresuntersuchungen 33, 566-575.

Valdés, B., 1987. Flora Vascular de Andalucía Occidental. Ketres, Barcelona.

Vidal M., López-Sánchez J.F., Sastre J., Jimenez G., Dagnac T., Rubio R., Rauret G., 1999. Prediction of the impact of the Aznalcóllar toxic spill on the trace element contamination of agricultural soils. The Science of the Total Environment 242, 131-148.

Wong, M.H., 2003. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. Chemosphere 50, 775-780.

Wu L., Antonovic J., 1976. Experimental ecological genetics in *Plantago*. II Lead tolerance in *Plantago lanceolata* and *Cynodon dactylon* from a roadside. Ecology 57, 205-208.